

Teil III.

Strukturelle Untersuchungen an $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

4. Einführung: $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

4.1. Die Endglieder LiNiO_2 und LiCoO_2

Das in kommerziellen Lithiumionen-Batterien weltweit am häufigsten eingesetzte Kathodenmaterial ist LiCoO_2 . Es wurde 1980 das erste Mal als Aktivmasse für eine Lithium-Batterie von der Gruppe um *Goodenough* beschrieben [86]. Neben dem hohen Preis hat es den Nachteil, dass es lediglich im Bereich $1 \geq x \geq 0.5$ in Li_xCoO_2 stabil zyklisiert werden kann. Dadurch ist die theoretische spezifische Kapazität auf ungefähr 130 mAh/g limitiert. Bei $x \approx 0.5$ kommt es in Li_xCoO_2 zu einer reversiblen Phasenumwandlung, die einer Änderung des Kristallsystems von trigonal zu monoklin zugeschrieben wird. Hervorgerufen wird sie durch das Ausbilden einer Überstruktur von Lithium auf der Lithiumlage [87–89]. In einem *in situ*-Synchrotron Experiment, mit dem die Auslagerung von Lithium aus Li_xCoO_2 untersucht wurde, konnten Amatucci *et al.* nahe an $x = 0$ herankommen [46]. Die delithiierte Phase „ CoO_2 “ behält demnach ihre Schichtstruktur bei, wobei die Schichtabfolge ABA-BAB... (CdI_2 Typ) im Gegensatz zu ABCABCABC... (CdCl_2 Typ) bei LiCoO_2 ist¹.

LiNiO_2 ist günstiger und zeigt eine höhere spezifische Kapazität (>150 mAh/g zwischen 4.2 V und 2.5 V) als LiCoO_2 . Es ist jedoch schwierig, LiNiO_2 stöchiometrisch zu synthetisieren, so dass es zur Bildung von $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ kommt [90–93]. Für die Schichtstruktur bedeutet dies, dass zusätzliches Nickel auf der Lithiumlage vorhanden ist, was zur Verschlechterung der elektrochemischen Eigenschaften führt [94]. Eine Stabilisierung der Schichtstruktur von LiNiO_2 und damit auch eine Verbesserung der elektrochemischen Eigenschaften kann durch die teilweise Substitution von Nickel durch Kobalt erzielt werden. Die strukturellen Eigenschaften des Mischsystems $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ werden im Folgenden beschrieben und untersucht.

¹Oftmals wird der CdI_2 Typ auch als O1 Typ und der CdCl_2 Typ als O3 Typ bezeichnet [20].

4.2. Das Mischsystem $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

Im Jahr 1992 berichten Delmas und Saadoune erstmals über strukturelle und elektrochemische Untersuchungen an Schichtoxiden aus der Reihe $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ [95]. Die mittels Festkörpersynthese² aus Li_2CO_3 , NiO und Co_3O_4 hergestellten Proben kristallisieren über den gesamten Bereich $0 \leq y \leq 1$ in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}m$. Mit steigendem Kobaltanteil y werden die Gitterparameter a und c stetig kleiner und das c/a -Verhältnis steigt an. Bei den durchgeführten elektrochemischen Experimenten können bis zu 0.6 Lithium pro Formeleinheit $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ im Potentialbereich zwischen 3.5 V und 4.0 V ein- und ausgelagert werden.

Für hohe Kobaltanteile ($y \geq 0.8$) existieren in den elektrochemischen Kurven zwei Spannungsstufen am Anfang der Deinterkalation. Der nicht abrupte Übergang für $y = 0.8$ bei $x_{\text{Li}} = 0.8$ und für $y = 0.9$ bei $x_{\text{Li}} = 0.9$ lässt darauf schließen, dass zunächst Nickel und dann Kobalt vom dreiwertigen in den vierwertigen Zustand oxidiert werden. Da bei einer Ladeschluss-Spannung von 4.0 V lediglich 0.6 mol Lithium ausgelagert werden, wird bei den im Folgenden hauptsächlich untersuchten Kathodenmaterialien mit einem hohen Nickelgehalt lediglich eine Spannungsstufe gemessen, bei der Nickel ($\text{Ni}^{3+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$) oxidiert wird. In einer darauffolgenden Arbeit wird ebenfalls von Delmas *et al.* die höchste spezifische Energie von ≈ 500 Wh/kg für die Zusammensetzung $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ beschrieben [96].

Wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, ist die Synthese von stöchiometrischem LiNiO_2 schwierig oder sogar unmöglich. Der strukturstabilisierende Einfluss der Kobaltsubstitution in LiNiO_2 wurde von Zhecheva und Stoyanova berichtet [97]. Demnach sinkt der Parameter z , der die Nichtstöchiometrie im System $\text{Li}_{1-z}(\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y)_{1+z}\text{O}_2$ beschreibt, mit steigendem Kobaltanteil. Ist der Kobaltanteil $y \geq 0.2$, so ist $z \leq 0.04$, d.h. die vorliegenden Verbindungen sind annähernd stöchiometrisch. Zu einem ähnlichen Ergebnis kommen Rougier *et al.* [98]. Die mittels Rietveldverfeinerung ermittelten Besetzungszahlen der 3a- und 3b-Lagen anhand von Röntgendiffraktogrammen zeigen bei einem Kobaltgehalt von $y \geq 0.3$ keine Besetzung der Lithium 3b-Lagen mit einem Übergangsmetallion.

Für das reine nichtstöchiometrische $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ erfordert die Substitution von Lithium durch z Nickelionen auf der 3b-Lage, dass sich $2z$ Nickelionen im divalen-

²Die Synthesen wurden für 48 h bei 800-1000 °C, abhängig von y , durchgeführt.

ten Zustand befinden, um die Ladungsneutralität zu wahren. Da die mit Lithium oder Nickel besetzten Oktaeder auf der Lithiumlage größer sind als die NiO_6 Oktaeder in der NiO_2 Schicht, schließen Rougier *et al.* [98], dass sich die zusätzlichen Nickelionen auf der Lithiumlage im divalenten Zustand befinden. Das Vorhandensein von divalentem Nickel sowohl auf der 3a- als auch auf der 3b-Lage wird durch EPR-Messungen unterstützt [99].

Wenn der Kobaltanteil y in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ gering ist, so dass sich Übergangsmetallionen auf der Lithiumlage befinden, stellt sich die Frage, um welches der beiden vorhandenen Übergangsmetalle es sich dabei handelt. Rougier *et al.* [98] schließen aus einem Vergleich mit Nickel- bzw. Kobalhydroxiden und -oxyhydroxiden, dass, falls divalente Ionen im gemischten Nickel-Kobaltoxid vorhanden sind, lediglich Nickel im divalenten Zustand vorliegt und dass es wie im Fall von $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ zur Bildung einer nichtstöchiometrischen Verbindung kommt. Von den divalenten Nickelionen würde sich die Hälfte auf der Lithium-Lage befinden, was zu folgender Summenformel führt: $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}})(\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-z-t}^{\text{III}}\text{Co}_t^{\text{III}})\text{O}_2$. Es sind keine Hinweise in der Literatur vorhanden, die auf eine Besetzung der Lithiumlage mit Kobalt hindeuten.

Zusammenfassend gibt es demnach eine Grenze zwischen nichtstöchiometrischem $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ – bei dem ein Teil der Lithiumionen auf der Lithiumlage durch divalentes Nickel ersetzt wird – und in der vollständig geordneten α - NaFeO_2 -Struktur kristallisierendem $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, die zwischen $y = 0.2$ und $y = 0.3$ liegt.

Durch magnetische Suszeptibilitätsmessungen zeigten Ohzuku *et al.*, dass im Mischsystem $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ sowohl $\text{Co}^{3+}(\text{t}_{2g}^6\text{e}_g^0)$ als auch $\text{Ni}^{3+}(\text{t}_{2g}^6\text{e}_g^1)$ im *low-spin* Zustand vorliegen [94].

Die Struktur von $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ wurde weiterhin von Delmas *et al.* untersucht [100, 101]. Die Untersuchungen mit ^6Li und ^7Li NMR bzw. MAS NMR³ zeigen, dass es Mikroheterogenitäten auf den Ni/Co-Kationenlagen gibt. Demnach gibt es eine Tendenz zur Bildung von Kobalt-Anhäufungen. Die in diesem Fall untersuchten Proben wurden jedoch durch Festkörpersynthese aus den Oxiden hergestellt. Obwohl lange Haltezeiten (48 h) bei einer Temperatur von 800-1000 °C gewählt wurden, erscheint es fraglich, ob auf diesem Weg eine Durchmischung bis zu einer statistischen Verteilung von Nickel und Kobalt auf atomarer Ebene überhaupt

³MAS: magic-angle-spinning, NMR: nuclear magnetic resonance-spectroscopy

4. Einführung: $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

erreicht werden kann.

Die Verteilung von Nickel und Kobalt auf der 3a-Lage in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ mit $y = 0.87$ und $0 \leq y \leq 0.2$ wurde zusätzlich von Stoyanova *et al.* mittels EPR-Messungen untersucht [102]. Die Analyse der EPR-Linienbreite der Mischreihe $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ergibt demnach Informationen über die Nahordnung von $\text{Ni}^{3+}/\text{Co}^{3+}$, die sich bis zu einer Entfernung von $2a$ ausdehnt. Neben diesen Untersuchungen der Mischreihe wurden die EPR Spektren einzelner Proben in Abhängigkeit von der Synthesetemperatur ausgewertet. Dabei zeigt der Verlauf des Intensitätsverhältnisses von zwei EPR Signalen, die mit $g = 2.142$ und $g = 2.137$ isoliertem bzw. nicht isoliertem Ni^{3+} zugeordnet werden, dass es zwischen 650°C und 750°C zu einem Übergang von einer nicht-statistischen zu einer statistischen Verteilung von Nickel und Kobalt auf den 3a-Lagen kommt. Dieses Ergebnis ist konsistent mit dem Verlauf des Intensitätsverhältnisses zweier Linien in ^6Li MAS NMR Spektren⁴, der ebenfalls einen Sprung in diesem Temperaturbereich zeigt [102].

Die von Stoyanova *et al.* untersuchten Proben wurden durch Festkörpersynthese von LiOH und beispielsweise für $\text{Li}_{1-z}(\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.87})_{1+z}\text{O}_2$ ⁵ aus dem Spinelloxid $(\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.87})_3\text{O}_4$ hergestellt. Das Spinelloxid wiederum wurde durch Kopräzipitation und anschließender Oxidation von Nickel-Kobalt Hydroxid-Karbonaten synthetisiert. Dies erklärt möglicherweise die Unterschiede im Vergleich mit den Ergebnissen der Gruppe von Delmas. Gleichzeitig macht es deutlich, wie stark die Struktur, und damit auch die physikalischen und elektrochemischen Eigenschaften, von den Herstellungsbedingungen abhängt und eine Vergleichbarkeit in vielen Fällen schwierig macht.

⁴Das Verhältnis zwischen zwei Linien bei 0 und bei -15 ppm wird betrachtet. Die Linie bei 0 ppm ist die einzige für reines LiCoO_2 beobachtete. Diese wird also Lithium, welches lediglich von Kobalt umgeben ist, zugeschrieben: 3Co^{3+} in der darüberliegenden und 3Co^{3+} in der darunterliegenden Schicht. Diese Konfiguration wird als $(\text{Li})(\text{Co}_3\text{Co}_3)^{\text{I}}(\text{Co}_3\text{Co}_3)^{\text{II}}$, bezeichnet (die Symbole ^I und ^{II} beziehen sich auf die erste und zweite Metallumgebung von Lithium). Die zweite Linie wird $(\text{Li})(\text{Co}_3\text{Co}_3)^{\text{I}}(\text{Ni}_1\text{Co}_5)^{\text{II}}$ zugeordnet. Die Veränderung des Verhältnisses zwischen diesen beiden Linien zeigt, dass es zwischen 650°C und 750°C zu einer Veränderung in der Verteilung von Ni/Co kommt. Eine genaue Betrachtung der ^6Li MAS NMR zeigt jedoch auch bei den bei hoher Temperatur synthetisierten Proben Hinweise auf eine bevorzugte Ni/Ni bzw. Co/Co Anhäufung [102].

⁵Hierbei variiert $(1-z)$ zwischen 0.975 und 0.994, je nach Synthesetemperatur (450°C und 800°C).

4.3. Fragestellung

Im Vordergrund dieser Arbeit standen die folgenden Fragestellungen für $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$:

- Welche strukturellen Änderungen gibt es im ersten Zyklus von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$?
- Warum degradiert das Material schneller, wenn eine größere Menge Lithium ausgelagert wird bzw. wenn bis zu einer höheren Spannung geladen wird?
- Ändert sich die Kationenverteilung während eines Zyklus?
- Ändert sich die Struktur, die Morphologie oder der Mechanismus der Lithium Ein- und Auslagerung bei hohen Zyklenzahlen?

Diese Fragestellungen werden in den folgenden Kapiteln behandelt. In Kapitel 5 wird die Synthese der untersuchten Kathodenmaterialien beschrieben. Es beinhaltet zudem die Charakterisierung mittels Röntgenbeugung und elektrochemischer Untersuchungen der synthetisierten Materialien. Im darauffolgenden Kapitel 6 werden die strukturellen Änderungen von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ während der Lithium Ein- und Auslagerung *in situ* untersucht. Dabei wird die *in situ*-Zelle im stabilen Bereich und bis zur vollständigen Extraktion von Lithium zyklert. In Kapitel 7 werden Proben von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ in verschiedenen Ladungszuständen mit Neutronenbeugung untersucht und die Messergebnisse in Kombination mit Röntgenbeugungsdiffraktogrammen ausgewertet. Die Änderungen der Mikrostruktur von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ während des Zyklierens werden in Kapitel 8 analysiert. Es werden zwei Modelle in der Rietveld-Verfeinerung verwendet, die diese Mikrostruktur beschreiben können. Schließlich wird die Degradation von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ durch *in situ*-Röntgenbeugungsmessungen bei verschiedenen Zyklenzahlen untersucht und in Kapitel 9 beschrieben.

4. Einführung: $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

5. Synthese und Charakterisierung von $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

Ziel bei der Synthese von Lithiummetalloxiden mit Schichtstruktur ist es, eine statistische Verteilung der 3d-Übergangsmetallkationen auf der 3a-Lage zu erhalten. Dabei hat die Synthese durch Festkörperreaktion den Nachteil, dass die Ausgangsmaterialien durch Mörsern oder mit Hilfe einer Kugelmühle homogenisiert werden müssen. Dies scheint auf atomarer Ebene nahezu unmöglich und es kann zur Kontamination durch den Abrieb der Mahlkugeln kommen.

Aus diesen Gründen wird im Folgenden ein Verfahren beschrieben, das in dieser Arbeit zur Synthese des Probenmaterials verwendet wurde: Die Synthese durch einen modifizierten Pechini Prozess. Durch Rietveldanalyse der Röntgenbeugungsdiagramme wurden die hergestellten Proben im Hinblick auf Phasenreinheit und Struktur untersucht. Anschließend wurden die Proben elektrochemisch charakterisiert.

5.1. Modifizierter Pechini Prozess

Die Synthese nach dem von Maggio P. Pechini 1967 vorgelegten Patent [103] ist ein verbreitetes Verfahren zur Synthese von oxidischen Materialien, bei denen verschiedene Metall-Kationen statistisch auf einer Lage verteilt werden sollen [104–107]. Einer wässrigen Lösung der Metallnitratre wird dabei ein Überschuss an Zitronensäure (3-Carboxy-3-hydroxypentandisäure, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) zugegeben. Nach dem Verdampfen des Wassers bei ca. 80°C unter ständigem Rühren entsteht durch die Veresterung der Zitronensäure ein polymerer Schaum. Danach wird die Temperatur erhöht, wodurch es zur Zersetzung der Nitratre kommt. Das Reaktionsprodukt wird gemörsert, zunächst bei 450°C vorkalziniert und später bei $750\text{--}1000^\circ\text{C}$ abschließend kalziniert.

5. Synthese und Charakterisierung von $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

Die Idee hinter dieser Art von Synthese ist es, die Unterschiede zwischen den verschiedenen 3d-Metallkationen zu vermindern, indem zwischen den Übergangsmetall-Chelatkomplexen durch Veresterung ein polymeres Netzwerk gebildet wird. Durch die daraus folgende Immobilisierung der Metallionen kann eine Segregation bei der späteren Kalzinierung verhindert werden [108]. Dies führt zu einer guten statistischen Verteilung der Kationen. Zitronensäure ist bei diesem Prozess als Komplexbildner ideal, da die für die Polykondensationsreaktion benötigten Carboxyl- und Hydroxygruppen in einem Molekül vorliegen. Außerdem verbrennt es bei der Kalzinierung vollständig zu CO_2 und H_2O , da es lediglich aus den Elementen Wasserstoff, Kohlenstoff und Sauerstoff besteht.

5.2. Synthese und strukturelle Charakterisierung von $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 0.15, 0.2, 0.25, 1$) mittels Röntgenbeugung

$\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ wurde mit unterschiedlichem Nickelgehalt synthetisiert, um die Änderungen in der Struktur mit dem Ni:Co-Verhältnis zu korrelieren. Die Synthese wurde wie in Abschnitt 5.1 beschrieben durchgeführt, wobei das molare Verhältnis zwischen $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ entsprechend variiert wurde. Jede Probe wurde bei 450°C für 6 h vorkalzinieren und bei 775°C für 10 h kalzinieren. Danach wurden Diffraktogramme der Proben gemessen, wobei neben $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ keine weiteren Phasen zu erkennen waren. Die Strukturparameter wurden dann anhand der Diffraktogramme mithilfe der Rietveld-Methode verfeinert. Dabei wurde das Strukturmodell (siehe Kap. 1.3, S. 10 und Tab. 1.1, S. 14) so gewählt, dass ein Austausch zwischen Nickel (3a-Lage) und Lithium (3b-Lage) erlaubt und der Gesamtgehalt an Nickel bzw. Lithium konstant gehalten ist. Die auf diese Weise bestimmten Gitterparameter a und c sowie die Sauerstoff z-Koordinate z_{O} und der Prozentsatz, zu dem Lithium auf der Lithiumlage (3b) durch Nickel ersetzt wurde (Ni_{3b}) sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Zusätzlich sind die früher von uns ermittelten Gitterparameter für $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$ eingetragen [104].

Werden die Gitterparameter gegen den Nickelgehalt aufgetragen (siehe Abb. 5.1), so ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen; das Mischsystem $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ erfüllt die Vegardsche Regel im kompletten Bereich $0 \leq y \leq 1$. Zhecheva *et al.*

5.2. Synthese und strukturelle Charakterisierung von $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

Verbindung	a [Å]	c [Å]	z_{O}	$\text{Ni}_{3\text{b}}$ [%]	
LiCoO_2	2.81115(2)	14.0325(2)	0.26059(14)	0	
$\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$	2.86441(6)	14.1702(5)	0.25788(33)	1.7(3)	
$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$	2.86655(6)	14.1715(5)	0.25826(29)	2.8(3)	
$\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$	2.87115(8)	14.1859(7)	0.25829(38)	3.7(4)	
LiNiO_2	2.88515(2)	14.2190(2)	0.25792(13)	7.0(2)	
$\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$	2.8589(1)	14.1578(4)	0.25875(26)	1.5(2)	[104]
$\text{LiNi}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$	2.8301(1)	14.0954(4)	0.25957(25)	0.5(2)	[104]

Tabelle 5.1.: Mit der Rietveld-Methode anhand der gemessenen Diffraktogramme verfeinerte Gitterparameter (a und c) und Sauerstoff z-Koordinate (z_{O}) für die Reihe $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0, 0.15, 0.2, 0.25, 1$). Zusätzlich sind die bereits publizierten Gitterparameter für die unter identischen Bedingungen synthetisierten $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($y = 0.33, 0.80$) Proben eingetragen [104].

finden diesen linearen Bereich lediglich für $0.2 \leq y \leq 1$ [97]. Die von ihnen untersuchten Proben haben jedoch einen geringeren Lithiumanteil von $x_{\text{Li}} = 0.83$ für $y = 0.1$ und $x_{\text{Li}} = 0.63$ für $y = 0$ (bestimmt durch Atomabsorptionsspektroskopie), wodurch der Anteil von Ni^{2+} ansteigt. Dadurch und durch den für niedrige Kobaltgehalte höheren Anteil von Nickel auf der 3b-Lage (siehe Tab. 5.1) kommt es zu einem Abweichen vom linearen Zusammenhang. Der hohe Verlust an Lithium ist möglicherweise mit der langen und bei hoher Temperatur durchgeführten Kalzinierung zu erklären. So wurden die Proben von Zhecheva *et al.* für 30 h bei 850 °C kalziniert.

In Abbildung 5.2 ist die Anzahl der Nickelionen auf der Lithiumlage in Prozent gegen den Anteil von Kobalt y in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ aufgetragen. Die Verfeinerung der Strukturparameter anhand des für das Endglied LiCoO_2 aufgenommenen Diffraktogramms ergab ein schlechteres Ergebnis, wenn eine signifikante Mischbesetzung von Kobalt auf der Lithiumlage im Strukturmodell angenommen wurde. Aus diesem Grund wurde die Anzahl von Kobalt auf der Lithiumlage gleich Null gesetzt. Für die Mischreihe ist zu erkennen, dass es ab einem Kobaltgehalt von $y \leq 0.2$ zu einem starken Anstieg der Mischbesetzung kommt. Ist der Kobaltgehalt $y > 0.2$, so ist der Anteil an Nickelatomen auf der Lithiumlage $\text{Ni}_{3\text{b}} < 2\%$ ¹. Dieses Verhalten deckt sich

¹Es handelt sich für die Mischreihe $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ bei dem Übergangsmetallkation auf der Lithiumlage ausschließlich um Nickel, was mittels Neutronenbeugung bestätigt wird (siehe Kap. 7).

5. Synthese und Charakterisierung von $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

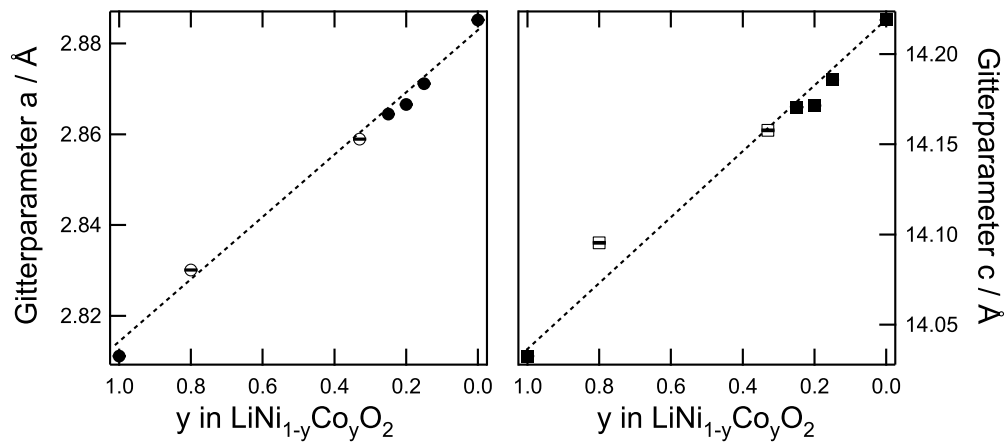


Abbildung 5.1.: Auftragung der Gitterparameter a und c gegen den molaren Anteil von Kobalt y in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Die mit offenen Symbolen eingetragenen Punkte wurden bereits in [104] veröffentlicht.

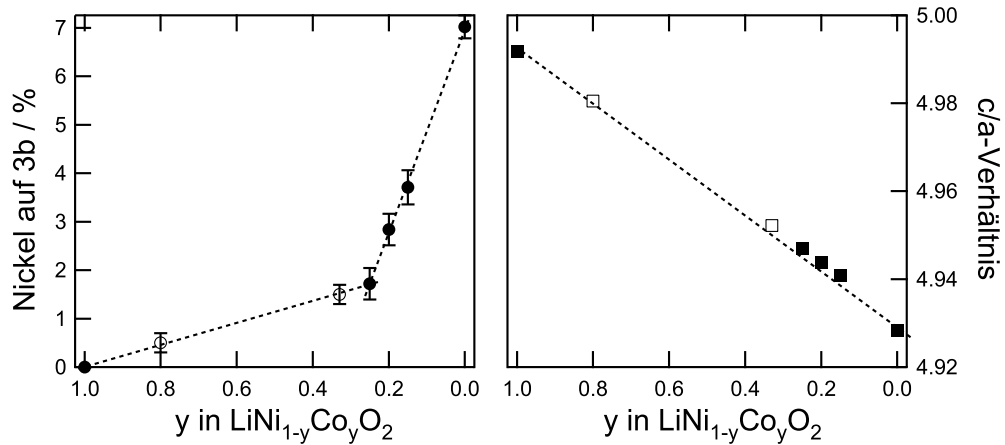


Abbildung 5.2.: Auftragung der Kationenunordnung in Prozent (Nickel auf 3b-Lage) und des c/a-Verhältnisses gegen den molaren Anteil von Kobalt y in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Die mit offenen Symbolen eingetragenen Punkte wurden bereits in [104] veröffentlicht.

5.3. Elektrochemische Charakterisierung von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

mit den oben genannten Ergebnissen von Zhecheva *et al.* und Rougier *et al.* [97,98]. Bei dem Vergleich der Kationenverteilung in verschiedenen Lithium-Nickel-Kobalt-Oxiden darf jedoch nicht vergessen werden, dass diese zusätzlich stark von der Syntheseroute, von der Synthesetemperatur und der Synthesezeit abhängen.

Der Zusammenhang zwischen der Synthesetemperatur und der Kationenanordnung wurde bereits von uns untersucht [104, 109]. Dabei wurde die Kalzinierungstemperatur im Bereich 600-900 °C für die Proben $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.66}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_{0.20}\text{Co}_{0.80}\text{O}_2$ variiert. Die Anzahl an Nickelionen auf der Lithiumlage wurde durch Rietveldverfeinerung anhand der gemessenen Röntgenbeugungsdiagramme verfeinert. Die optimale Synthesetemperatur ist für diese Proben 775 °C, da bei dieser Temperatur am wenigsten Nickel auf Lithium vorhanden ist und die Proben das beste elektrochemische Verhalten zeigen. In einer Arbeit von Liu *et al.* wird ebenfalls ein Minimum des Nickelgehalts auf der Lithiumlage abhängig von der Synthesetemperatur beschrieben [110].

5.3. Elektrochemische Charakterisierung von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

5.3.1. PITT

Bei einem PITT-Experiment (Potentiostatic Intermittent Titration Technique) wird das Potential beginnend bei einem Anfangspotential mit einer festgelegten Schrittweite verändert. Dabei wird der Strom bzw. die geflossene Ladung gemessen und der nächste Potentialschritt eingeleitet, sobald der Strom unter einen bestimmten vorgegebenen Betrag gefallen ist. Hierin besteht auch der Unterschied zur zyklischen Voltametrie, bei der das Potential nach einem bestimmten Zeitintervall verändert wird.

In Abbildung 5.3 ist die mittels PITT ermittelte inkrementelle Kapazität dQ für den ersten und den zweiten Zyklus von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ in Abhängigkeit des Zellpotentials E_{WE} gezeigt. Das erste Maximum bei der Oxidation im ersten Zyklus liegt bei ca. 3.7 V und spaltet ab dem zweiten Zyklus in zwei Maxima bei ca. 3.6 V und 3.7 V auf (in der Abbildung mit 1 und 2 bezeichnet). Bei der weiteren Oxidation treten zwei weitere mit 3 und 4 bezeichnete Maxima bei ca. 4.0 V und 4.2 V auf. Zu jedem oxidativen Maximum tritt während der Reduktion ein entsprechendes, mit

5. Synthese und Charakterisierung von $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

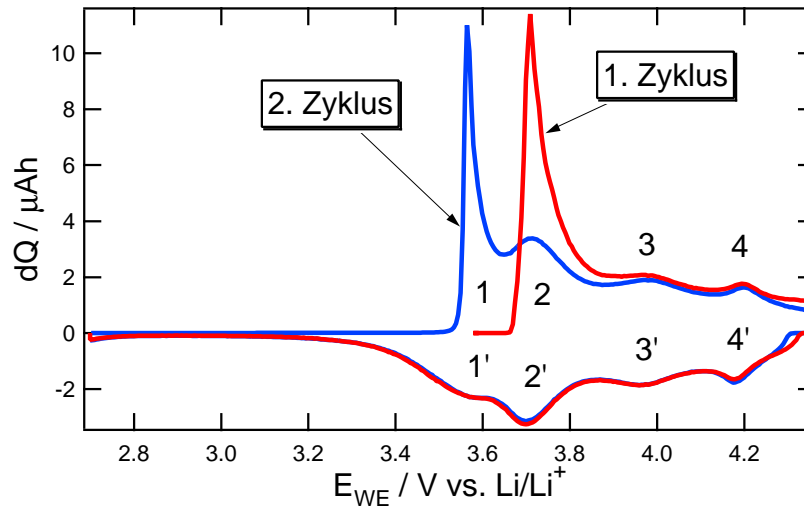


Abbildung 5.3.: Mit PITT gemessenes zyklisches Voltamogramm von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Zyklisiert wurde zwischen 2.7 und 4.35 V, mit einem Spannungsvorschub von $dE = 5 \text{ mV}$ und einem minimalen Strom $I_{\text{lim}} = 0.021 \text{ mA}$ (entspricht ca. $C/20$).

1' bis 4' bezeichnetes Maximum auf. Die Polarisation, d.h. die Differenz zwischen zwei sich entsprechenden Extrema, liegt bei ca. 100 mV.

5.3.2. Zyklenstabilität

Zwei Swagelok-Zellen mit $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ als Kathodenmaterial wurden bis 4.1 V bzw. 4.3 V geladen und jeweils bis 2.7 V entladen, um den Einfluss der Ladeschlussspannung auf die Zyklenstabilität zu untersuchen. Die Entladekapazitäten dieser beiden Zellen sind in Abbildung 5.4 als Funktion der Zyklenzahl dargestellt.

Die bis 4.3 V geladene Zelle zeigt zu Beginn – wie nicht anders zu erwarten, da mehr Lithium ausgelagert wird – eine höhere Kapazität als die bis 4.1 V geladene Zelle. Mit steigender Zyklenzahl fällt die Kapazität der ersten Zelle jedoch deutlich schneller ab als die der zweiten.

Die Entladekapazitäten der beiden Zellen sind in Tabelle 5.2 angegeben. Die Kapazität der bis 4.1 V geladenen Zelle beträgt nach 180 Zyklen 90 % der Kapazität im ersten Zyklus, wohingegen die der bis 4.3 V geladenen lediglich noch 31 % beträgt. Interessanterweise scheint die Effizienz pro Zyklus relativ ähnlich zu sein (99.94 %

5.3. Elektrochemische Charakterisierung von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

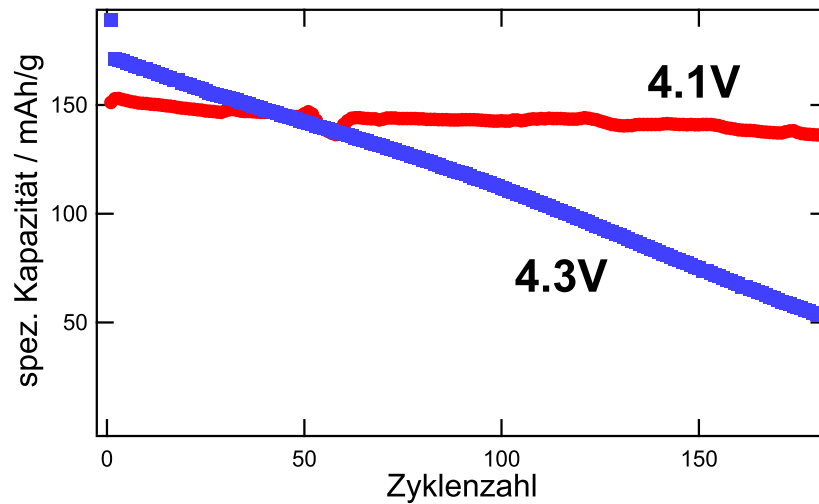


Abbildung 5.4.: Spezifische Kapazität zweier Zellen mit $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ als Kathodenmaterial die bis 4.1 V bzw. 4.3 V geladen, und jeweils bis 2.7 V entladen wurden.

bzw. 99.35 %), was jedoch bei großen Zykluszahlen einen deutlichen Unterschied macht. Im Vergleich müsste die Effizienz einer industriell gefertigten Batterie pro Zyklus 99.98 % sein, um nach 1000 Zyklen noch eine Kapazität von 80 % aufzuweisen ($0.9998^{1000} \approx 0.82$).

Ladeschlussspannung	4.1 V	4.3 V
Kapazität in mAh/g:		
1. Entladung	151	171
180. Entladung	136	54
Kapazität nach 180 Zyklen:	90 %	31 %
Effizienz pro Zyklus:	99.94 %	99.35 %

Tabelle 5.2.: Spezifische Entladekapazitäten der bis 4.1 V und 4.3 V zyklerten Zellen im ersten und 180. Zyklus.

5. *Synthese und Charakterisierung von $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$*

6. *In situ*-Untersuchungen an $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

6.1. Zyklieren von $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ im stabilen Bereich

6.1.1. Experimentelles

Das Kathodenmaterial $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ wurde wie in Abschnitt 5.1 beschrieben aus LiNiO_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ unter der Verwendung von Zitronensäure als Chelatbildner hergestellt. Die Synthesen wurden an Luft bei einer Temperatur von zunächst 450°C für 6 h und dann 775°C für 10 h durchgeführt, wobei die Probe zwischen diesen Kalzinierungsphasen gemörsert wurde. Das nach dem Abkühlen im Ofen am Röntgen-Pulverdiffraktometer aufgenommene Diffraktogramm zeigt ein einphasiges Material. Die durch Rietveldverfeinerung ermittelten Gitterparameter sind in Tabelle 5.1 auf Seite 59 angegeben.

Die *in situ*-Zelle der dritten Generation (siehe Kap. 3.3, S. 42) mit dem synthetisierten Kathodenmaterial wurde mit einem Strom von 0.2 mA geladen, entladen und wiederum geladen. Dieser Strom entspricht einer Zyklierrate von circa C/25. Dabei wurde die Zelle geladen bzw. entladen, bis $\Delta x = 0.5$ mol Lithium aus- bzw. eingelagert wurden. Die Spannung wurde während des Zyklierens nicht begrenzt. In Abbildung 6.1 ist die Spannung an der Arbeitselektrode E in Abhängigkeit des Lithiumgehaltes x_{Li} in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ dargestellt. Sie steigt zunächst bis auf $E \approx 4.1$ V an, fällt bei der Entladung auf $E \approx 2.4$ V ab und steigt danach auf $E \approx 4.2$ V an.

Während der Entladung wurden die bei der ersten Ladung ausgelagerten 0.5 mol Lithium nicht komplett wieder eingelagert. Es wurden lediglich 0.43 mol Lithium wieder eingelagert, sodass eine maximale Lithiumkonzentration von $\text{Li}_{0.93}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ erreicht wurde. Bei der darauffolgenden Ladung wurden wiederum 0.5 mol Lithium extrahiert, sodass am Ende dieses Experiments

6. In situ-Untersuchungen an $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

$\text{Li}_{0.43}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ vorlag¹. Der niedrigere Lithiumgehalt erklärt auch die höhere Spannung am Ende der zweiten Ladung (4.2 V gegenüber 4.1 V am Ende der ersten Ladung).

Bei $\Delta x = 0.25$ Lithium pro Formeleinheit $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ und am Ende der Ladung bzw. der Entladung wurde jeweils eine Relaxationsphase eingeschoben, in der der Strom für die Dauer von 60 min abgeschaltet und lediglich die offene Klemmspannung der Batterie aufgezeichnet wurde. Die Spannung fällt, wenn der Strom abgeschaltet wird, während und am Ende der Ladung ab und steigt während und am Ende der Entladung an, was in den eingekreisten Bereichen in Abbildung 6.1 zu erkennen ist. Die eingeschobenen Relaxationsphasen sollen bei der späteren Auswertung eine Unterscheidung zwischen kinetischen und thermodynamischen Gleichgewichtseffekten ermöglichen. Befindet sich die Zelle vor der Relaxationsphase nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, so sollten sich die gemessenen Diffraktogramme während der Relaxation verändern, bis das thermodynamische Gleichgewicht erreicht ist.

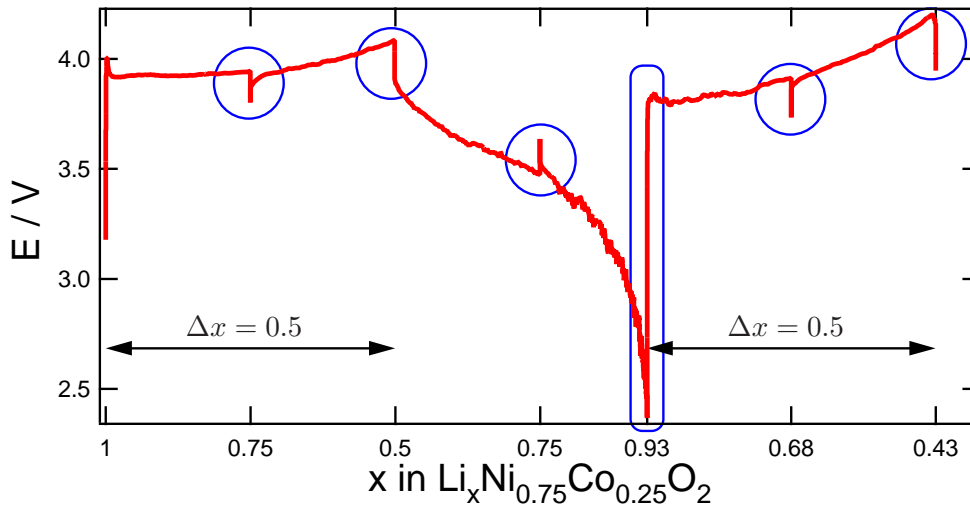


Abbildung 6.1.: Eineinhalb galvanostatische Zyklen der in situ-Zelle mit $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ als Kathodenmaterial. Die Zelle wurde mit einer Rate von C/25 zyklert, wobei der Strom in den eingekreisten Relaxationsphasen abgeschaltet wurde.

¹Der Lithiumgehalt ist aus dem durch die Zelle geflossenen Strom berechnet. Mögliche Verluste durch Elektrolytzersetzung o.ä. können diesen Wert verfälschen.

6.1.2. Diffraktogramm des Ausgangszustands

In Abbildung 6.2 ist das erste mit der *in situ*-Zelle gemessene sowie das mittels Rietveldverfeinerung berechnete Diffraktogramm von $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ sowie deren Differenz gezeigt. Die verwendete Wellenlänge ist $\lambda = 0.49951(1) \text{ \AA}$. Die Reflexmarkierungen gehören von oben nach unten zu Lithium, Aluminium, einer fiktiven Phase, die die drei stärksten Reflexe des Aufbaus beschreibt², und zu dem Kathodenmaterial $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$.

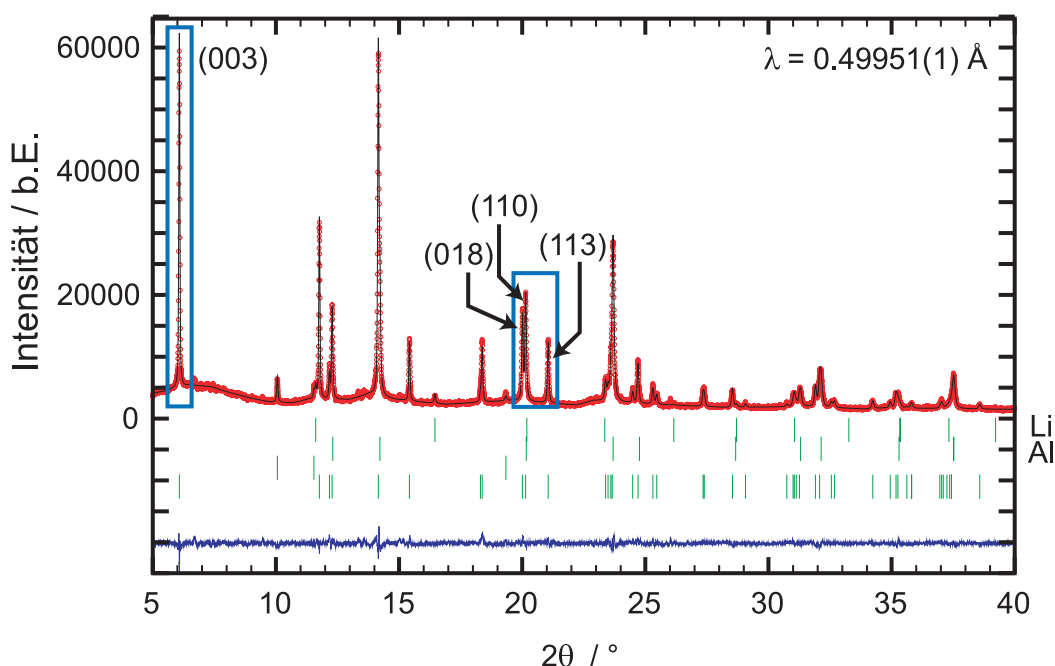


Abbildung 6.2.: Gemessenes sowie berechnetes Diffraktogramm und deren Differenzkurve zu Beginn der elektrochemischen Zyklierung. Die ersten beiden Zeilen der Reflexmarkierungen gehören zu Lithium und Aluminium. Die dritte ist eine fiktive Phase, um drei nicht identifizierte Reflexe des Zellaufbaus zu beschreiben. Die vierte Zeile zeigt die möglichen Reflexpositionen des Kathodenmaterials $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$.

Zwei Ausschnitte dieses Diffraktogramms sind in der Abbildung gekennzeichnet: Der Bereich um den 003-Reflex und der Bereich, der die 018-, 110- und 113-Reflexe einschließt. Die Entwicklung der Diffraktogramme in diesen beiden Bereichen während der Lithium Ein- und Auslagerung ist in Abbildung 6.3 gezeigt.

²Diese zusätzlichen Reflexe konnten später dem Aluminium-Stempel zugeordnet werden. „Reines“ Aluminium „aus der Werkstatt“ enthält entgegen der Lieferangaben noch zusätzliche Beimengungen anderer Metalle. Bei der Verwendung von chemisch reinem Aluminium (von Goodfellow) treten diese Reflexe in den folgenden Messungen nicht mehr auf.

6. In situ-Untersuchungen an $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

Dabei ist die Abfolge der Diffraktogramme von unten nach oben zu lesen.

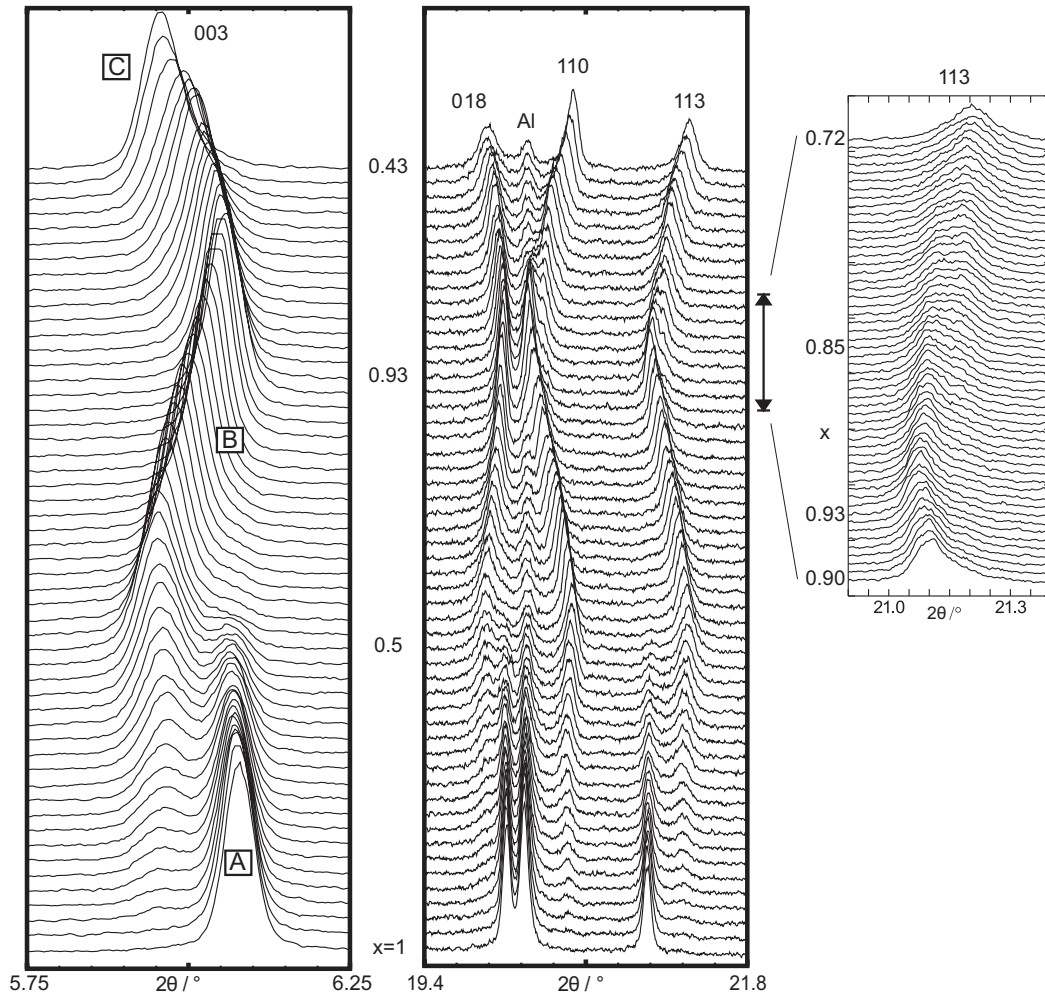


Abbildung 6.3.: Entwicklung der Diffraktogramme während der ersten eineinhalb Zyklen. Es sind zwei prominente Bereiche gezeigt in denen die Zelle von unten nach oben zunächst geladen (bis $x = 0.5$), entladen (bis $x = 0.93$) und dann wiederum geladen wird (bis $x = 0.43$). Rechts ist der Bereich des 113-Reflexes zu Beginn der zweiten Ladung vergrößert dargestellt.

6.1.3. Erste Ladung

Im Winkelbereich $5.75^\circ \leq 2\theta \leq 6.25^\circ$ ist zu erkennen, dass die Intensität des 003-Reflexes der ursprünglichen Phase (als Phase A bezeichnet) während der ersten Ladung kleiner wird. Gleichzeitig erscheint ein zweiter Reflex bei einem kleineren Beugungswinkel, dessen Intensität ansteigt. Dies ist auch für die im zweiten Win-

6.1. Zyklieren von $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ im stabilen Bereich

kelbereich dargestellten Reflexe zu erkennen. Die Intensitäten der ursprünglichen 018-, 110- und 113-Reflexe werden schwächer und neue Reflexe entstehen. Der Beugungswinkel der neuen Reflexe verändert sich, während sie intensitätsstärker werden, nur geringfügig.

Alle neu auftretenden Reflexe können einer zur Ausgangsphase isostrukturellen Phase B mit der gleichen Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ zugeordnet werden. Die Veränderung der Beugungswinkel gegenüber Phase A lässt jedoch darauf schließen, dass die Gitterparameter beider Phasen unterschiedlich sind. Der Beugungswinkel der neuen Reflexe ist für den 003-Reflex kleiner, aber für die 110- und 113-Reflexe größer. Daraus folgt, dass die Einheitszelle der zweiten Phase im Vergleich zur Einheitszelle von Phase A in Richtung der c -Achse expandiert (Beugungswinkel des 003-Reflexes von Phase B bei kleinerem 2θ) und in Richtung der a - und b -Achsen schrumpft (Beugungswinkel der 110- und 113-Reflexe von Phase B bei größerem 2θ). Die Reflexe der Ausgangsphase werden schwächer bis zum Ende der ersten Ladung bei $x = 0.5$, verschwinden aber nicht vollständig. Das heißt, dass die Phasenumwandlung Phase A \rightarrow Phase B bis zu der Lithiumkonzentration $x = 0.5$ noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

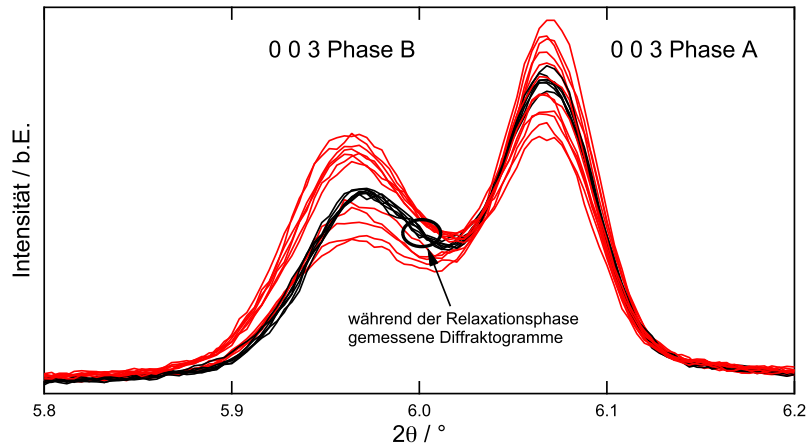


Abbildung 6.4.: Veränderung des 003-Reflexes von Phase A und B kurz vor (Diffraktogramme Nr. 50-58), während (Nr. 60-66) und kurz nach der ersten Relaxationsphase (Nr. 68-80) bei $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$. Die Diffraktogramme, die während der Relaxationsphase gemessen wurden, sind dunkler dargestellt.

In Abbildung 6.4 sind die kurz vor, während und kurz nach der ersten Relaxationsphase bei $\text{Li}_{0.75}\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ gemessenen Diffraktogramme dargestellt. Es ist

6. *In situ*-Untersuchungen an $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

zu erkennen, dass sich die Intensität des 003-Reflexes der beiden Phasen A und B während dieser Relaxationsphase nicht weiter ändert. Demnach handelt es sich bei der Umwandlung von Phase A in Phase B um einen Phasenübergang erster Ordnung und nicht um einen kinetischen Effekt.

Eine Phasenumwandlung der Ausgangsphase in eine isostrukturelle Phase während der ersten Ladung wurde von Reimers und Dahn [87] das erste Mal für LiCoO_2 und von Yang *et al.* [57] für LiNiO_2 durch *in situ*-Diffractionsexperimente beschrieben. Die erste Arbeit, die sich mit *in situ*-Diffraction am System $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ befasst, ist von Levi *et al.* [50]. In diesen Experimenten wird lediglich über Änderungen der Gitterparameter bis zu einem Potential von 4.08 V berichtet und die Autoren schließen deshalb auf ein einphasiges Verhalten während der ersten Ladung. Möglicherweise war jedoch die Beobachtung von zwei Phasen wegen der schlechten Auflösung des verwendeten Messaufbaus nicht möglich.

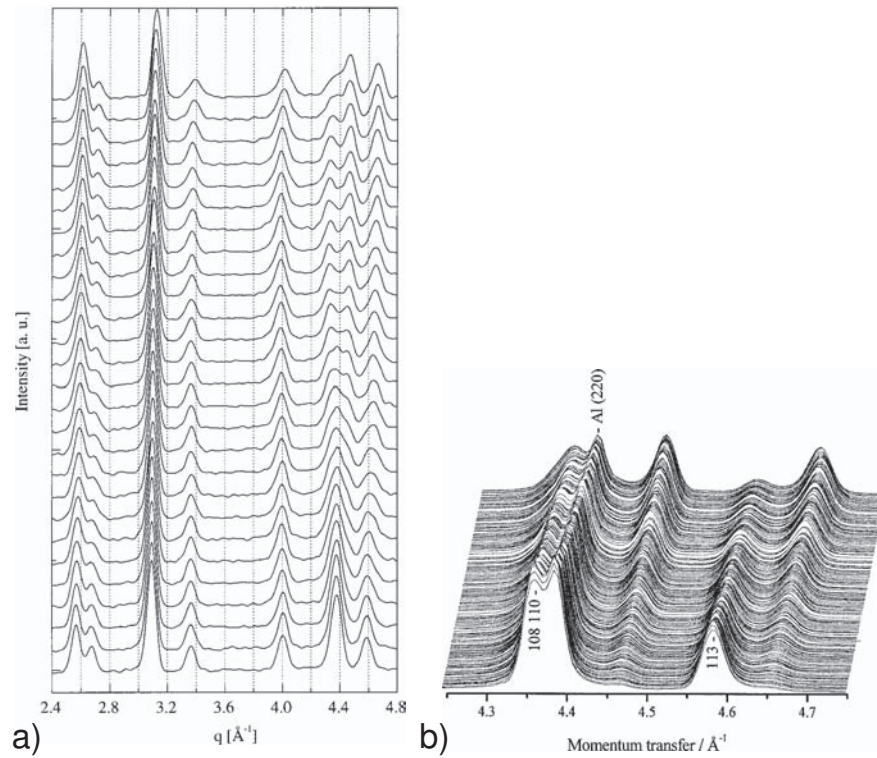


Abbildung 6.5.: Aus der Literatur entnommene Abbildungen, in denen jeweils die bei der ersten Ladung einer Zelle mit dem Kathodenmaterial $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ gemessene Beugungsdiagramme gezeigt sind. a) ist aus [72] und b) aus [73] entnommen.

6.1. Zyklieren von $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ im stabilen Bereich

In Abbildung 6.5a sind die von Albertini *et al.* bei der Auslagerung von Lithium aus $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ gemessenen Beugungsdiagramme gezeigt [72]. Die Messungen wurden mittels energiedispersiver Röntgenbeugung an einem Labordiffraktometer durchgeführt. Der Phasenübergang zu Beginn der ersten Ladung konnte von den Autoren aufgrund der ungenügenden Auflösung des von ihnen verwendeten *in situ*-Aufbaus nicht detektiert werden. In der Abbildung ist demnach keine Intensitätsveränderung zu erkennen und es erscheinen keine neuen Reflexe. Von den gleichen Autoren wurden daraufhin Synchrotron-Messungen an der ESRF³ durchgeführt, durch die sie die Auflösung verbessern konnten [73]. Abbildung 6.5b ist aus der genannten Arbeit entnommen und zeigt ebenfalls die erste Ladung von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Wegen der deutlich besseren Auflösung in diesem Experiment ist in der Abbildung zu erkennen, dass die Intensität des 1 1 3-Reflexes abnimmt und die eines anderen Reflexes zunimmt. Aus dieser Veränderung der Intensitäten konnten die Autoren jedoch keine Strukturmodelle ableiten.

6.1.4. Rietveldanalyse und Phasenabfolge

Mit der Rietveld-Methode wurden alle 327 gemessenen Diffraktogramme analysiert. Das auf diese Weise bestimmte c/a -Verhältnis ist in Abbildung 6.6 in Abhängigkeit der Lithiumkonzentration x_{Li} gezeigt. Zusätzlich sind die aus der Rietveldverfeinerung berechneten Phasenanteile der Phasen A und B eingetragen.

Bei der Ladung ist die Abnahme des Phasenanteils von Phase A und gleichzeitig das Ansteigen des Phasenanteils von Phase B zu erkennen. Beide Phasen weisen einen deutlichen Unterschied im c/a -Verhältnis auf. Während der Entladung verringert sich das c/a -Verhältnis von Phase B bis es annähernd auf den Anfangswert von Phase A abgefallen ist. Die Phasenumwandlung Phase A \rightarrow Phase B ist dabei irreversibel, der zweiphasige Bereich tritt nicht wieder auf, sondern es liegt eine feste Lösung (*solid solution*) vor. Am Ende der Entladung und zu Beginn der zweiten Ladung kommt es zu der Umwandlung von Phase B in einen dritten Zustand C. Zur Verdeutlichung dieser Umwandlung ist der entsprechende Bereich des 1 1 3-Reflexes in Abbildung 6.3 vergrößert dargestellt. Phase B und Zustand C koexistieren am Ende der ersten Entladung und die Umwandlung in Zustand C ist bei einem Lithiumgehalt von $x_{\text{Li}} = 0.75$ vollständig abgelaufen. Aus den vorliegen-

³European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble, Frankreich.

6. *In situ*-Untersuchungen an $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

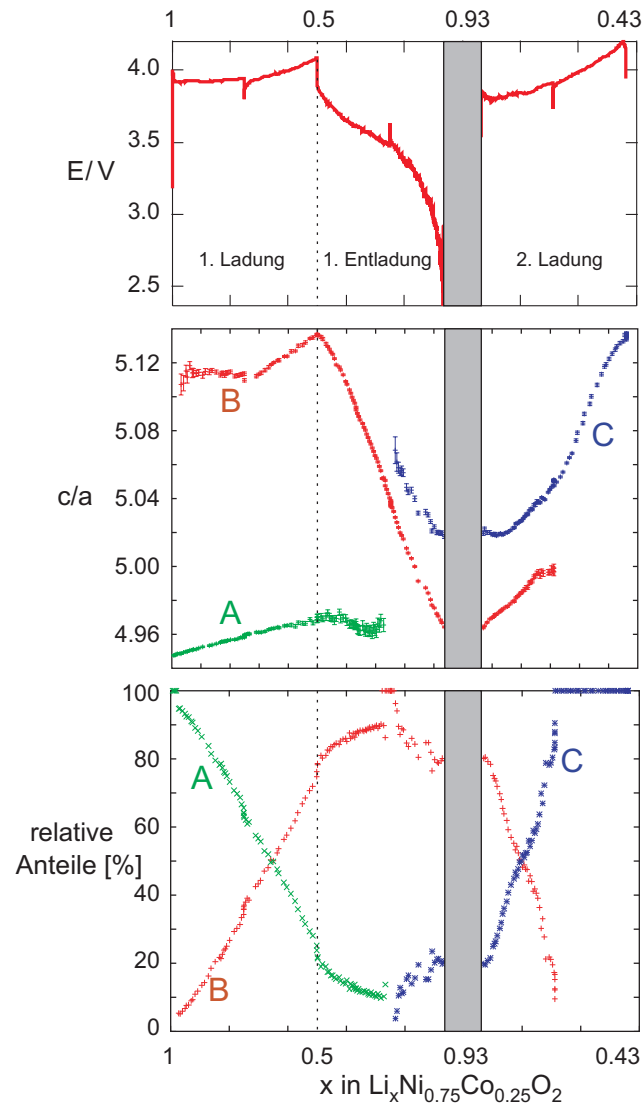


Abbildung 6.6.: Auftragung der Zellspannung, des c/a -Verhältnisses und der Phasenanteile der im Text beschriebenen Phasen gegen die Konzentration an Lithium x in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$.

6.2. Zyklieren von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ im Überlade-Bereich

den Messergebnissen ist jedoch nicht eindeutig festzustellen, ob es sich bei dieser Umwandlung tatsächlich um einen echten Phasenübergang handelt.

6.1.5. Änderung der Nickelbesetzung der Lithiumlage

Die Verfeinerung der Strukturparameter anhand der gemessenen Diffraktogramme zeigt einen Anstieg der Nickelgehalts auf der Lithiumlage von $\approx 2\%$ für Phase A auf 5-10 % für Phase B in dem Bereich, in dem sie als einzige Phase vorliegt. Dies ist mit den *in situ* gemessenen Diffraktogrammen jedoch nur mit sehr hohen Unsicherheiten zu bestimmen, da der 1 0 4-Reflex der Probe, der wichtig ist für die genaue Bestimmung des Nickelgehalts, sehr stark mit dem 2 0 0-Reflex von Aluminium überlappt.

Um die Veränderung der Kationenanordnung in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ im geladenen und zyklierten Zustand genauer zu untersuchen, wurden *ex situ* Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt, die in Kapitel 7 beschrieben sind.

6.2. Zyklieren von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ im Überlade-Bereich

6.2.1. Experimentelles

Die Synthese von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ wurde unter den gleichen Bedingungen durchgeführt, wie im vorhergehenden Kapitel beschriebenen (siehe S. 65). Ein am Pulverdiffraktometer (STOE StadiP) aufgenommenes Diffraktogramm zeigt eine einphasige Probe; die ermittelten Gitterparameter stehen in Tabelle 5.1 auf Seite 59.

Am Messgerät B2 [38] des HasyLab wurden die *in situ*-Strukturuntersuchungen durchgeführt. Dazu wurde die in Kapitel 3.3 beschriebene Swagelok-*in situ*-Zelle verwendet. Die Wellenlänge von $\lambda = 0.49937 \text{ \AA}$ wurde mithilfe eines Si(111)-Doppelkristallmonochromators ausgewählt. Während des kompletten elektrochemischen Zyklus wurden 361 Diffraktogramme mit dem ortsfest auslesbaren Bildplattendetektor OBI [39] gemessen.

Das Zyklieren der *in situ*-Zelle wurde mit einem VMP Multikanal-Potentiostaten gesteuert. Die Zelle wurde bei einer Zyklierrate von C/15 mit einem konstanten

6. *In situ*-Untersuchungen an $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

Strom ge- und entladen. Die Zelle wurde geladen, bis die Konzentration von Lithium $x_{\text{Li}} = 0$ in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ erreicht wurde. Dabei wurde die Konzentration über die durch den äußeren Stromkreis geflossene Ladung berechnet. Am Ende der Ladung wurde eine vierstündige Relaxationsphase durchgeführt, während der die Leerlaufspannung aufgezeichnet und weiterhin Diffraktogramme gemessen wurden. Danach wurde die Zelle mit der gleichen C-Rate bis zu einer Spannung von $E = 2.7\text{ V}$ entladen und wiederum relaxiert.

6.2.2. Elektrochemisches Zyklieren

In Abbildung 6.7 ist die Zellspannung in Abhängigkeit der Konzentration an Lithium x_{Li} für den gemessenen Zyklus aufgetragen. Nachdem Lithium bei der Ladung praktisch komplett aus dem Schichtmaterial deinterkaliert wurde, kann es bei der Entladung bis zu einer Konzentration von $x_{\text{Li}} = 0.86$ in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ wieder eingelagert werden. Der irreversible Kapazitätsverlust beträgt demnach $x_{\text{Li}} = 0.14$ und liegt in der gleichen Größenordnung, in der er auch liegt, wenn das Material lediglich bis zu einer Spannung von 4.2 V zyklisiert wird (s. Kap. 5.3, S. 61). Das deutet darauf hin, dass es beim Zyklieren in diesem Bereich nicht zum Anstieg des irreversiblen Kapazitätsverlusts kommt, was mit den Beobachtungen von Lee *et al.* übereinstimmt [111]. Bei der Ladung von Zellen mit verschiedenen $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.2$) Kathodenmaterialien wurde graduell mehr Lithium ausgelagert und die Autoren kommen zu dem Schluss, dass der irreversible Kapazitätsverlust hauptsächlich am Anfang der ersten Ladung auftritt.

Die Polarisierung der Zelle ist während dieses Zyklus – mit Ausnahme des Bereichs $x_{\text{Li}} < 0.1$, in dem sie leicht ansteigt – in der Größenordnung von $E_{\text{Pol}} \approx 0.1\text{ V}$.

Um die Verlässlichkeit des elektrochemischen Verhaltens der *in situ*-Zelle zu verdeutlichen, ist in Abbildung 6.8 die zwischen zwei aufgenommenen Messpunkten geflossene Ladung gegen die Zellspannung aufgetragen⁴. Zum Vergleich ist in die-

⁴Das Experiment wurde galvanostatisch durchgeführt. Dabei wurde ein Messpunkt aufgezeichnet, wenn eine von zwei Bedingungen erfüllt war: Erstens, wenn sich das Potential um $dE = 5\text{ mV}$ ändert und zweitens, nach einer Zeit von $t = 300\text{ s}$. Außer in dem Bereich des Plateaus um $E = 3.75\text{ V}$, in dem die Spannung über einen größeren Zeitraum konstant bleibt bzw. kurzzeitig abfällt, und in den Relaxationsphasen, wurde immer das erste Kriterium erfüllt. Die Messpunkte für die geflossene Ladung wurden also annähernd mit einem *konstanten Potentialvorschub* gemessen und sind damit vergleichbar mit der in einem PITT-Experiment für ein Potentialniveau bestimmten geflossenen Ladung.

6.2. Zyklieren von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ im Überlade-Bereich

ser Abbildung ebenfalls die durch ein PITT-Experiment bestimmte inkrementelle Kapazität eingezeichnet (s. Kap. 5.3.1, S. 61). Beide Kurven zeigen eine gute Übereinstimmung.

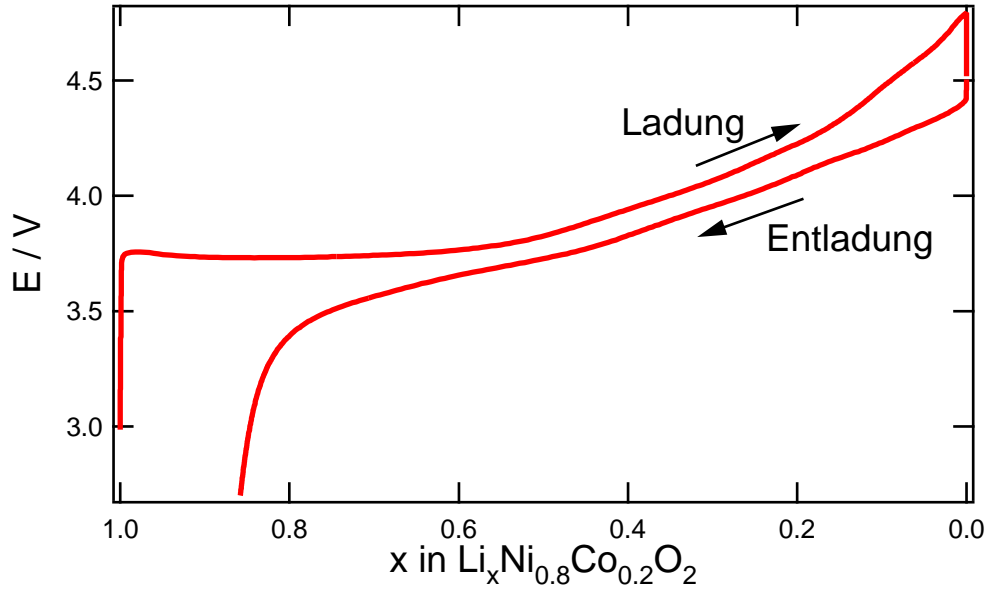


Abbildung 6.7.: Lade- und Entladekurve der *in situ*-Zelle mit einer Zyklierrate von C/15 und mit dem Kathodenmaterial $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Am Ende der Ladung und der Entladung wurde jeweils eine Relaxationsperiode von 4 h eingeschoben.

Die mit 1-5 bezeichneten Maxima sind sowohl während der Ladung als auch während der Entladung (mit 1'-5' gekennzeichnet) zu erkennen. Die beiden Maxima 1 und 2 sind hier nicht unterscheidbar, was jedoch ausschließlich für die erste Ladung gilt. In Abbildung 5.3 auf Seite 62 ist zusätzlich die zweite Ladung gezeigt, bei der sie, sowie bereits bei der ersten Entladung, als einzelne Maxima auftreten. Die Maxima 3 und 4 sind in beiden Experimenten gut zu erkennen, wobei Maximum 3 breiter als Maximum 4 ist. Wie oben beschrieben ist die Polarisation sehr gering; dies gilt für die Maxima 1-4 und 1'-4'. Die Maxima 5 und 5' zeigen für den Fall der *in situ*-Zelle eine größere Polarisation ($E_{\text{Pol.}} \approx 0.2 \text{ V}$) im Vergleich zu dem PITT-Experiment.

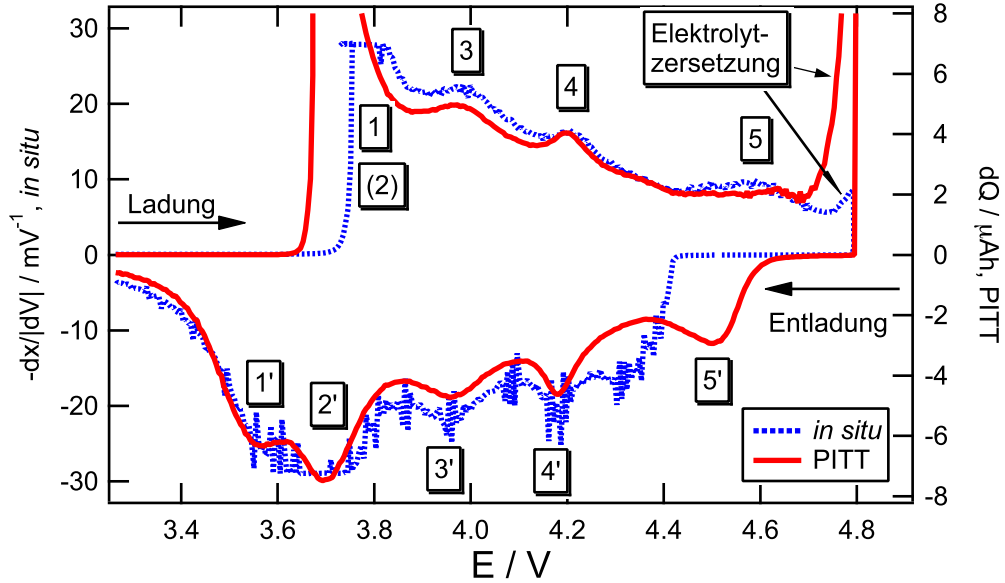


Abbildung 6.8.: Die inkrementelle Kapazität von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ gemessen in der *in situ*-Zelle im Vergleich mit der in einem PITT-Experiment bestimmten (gemessen in einer Swagelok-Zelle). Der minimale Strom, bei dessen Unterschreiten die Spannung um $dE = 5 \text{ mV}$ erhöht wurde, entspricht einer Zyklierrate von $C/15$.

6.2.3. *In situ*-XRD

In Abbildung 6.9 ist ein Überblick der während dieses Zyklus gemessenen Diffraktogramme gezeigt. Zur besseren Übersichtlichkeit ist lediglich der Ausschnitt $17.5^\circ \leq 2\theta \leq 22.0^\circ$ aus den gemessenen Diffraktogrammen gezeigt, obwohl der komplette 2θ -Bereich ($3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$) gemessen wurde. In dem abgebildeten Bereich befinden sich die Reflexe 009, 107, 018, 110 und 113 und zusätzlich der Lithium 211- und der Aluminium 220-Reflex. Die Abfolge der Diffraktogramme ist von unten nach oben aufgetragen. Zunächst wird die Zelle geladen, bis $x_{\text{Li}} = 0$ erreicht ist, gefolgt von einer Relaxationsperiode, danach wird sie entladen, bis die Spannung von $E = 2.7 \text{ V}$ erreicht ist, und schließlich noch einmal relaxiert. Die Relaxationsperioden sind dabei in dunklerem grau eingezeichnet.

Das zweiphasige Verhalten zu Beginn der ersten Ladung ist in Abbildung 6.10 verdeutlicht. In der Abbildung ist der Bereich der 018-, 110- und 113-Reflexe zwischen $1 \geq x_{\text{Li}} \geq 0.5$ gezeigt. Der 113-Reflex spiegelt die Phasenumwandlung sehr gut wider: Während die Intensität des 113-Reflexes der zu Beginn des Experiments

6.2. Zyklieren von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ im Überlade-Bereich

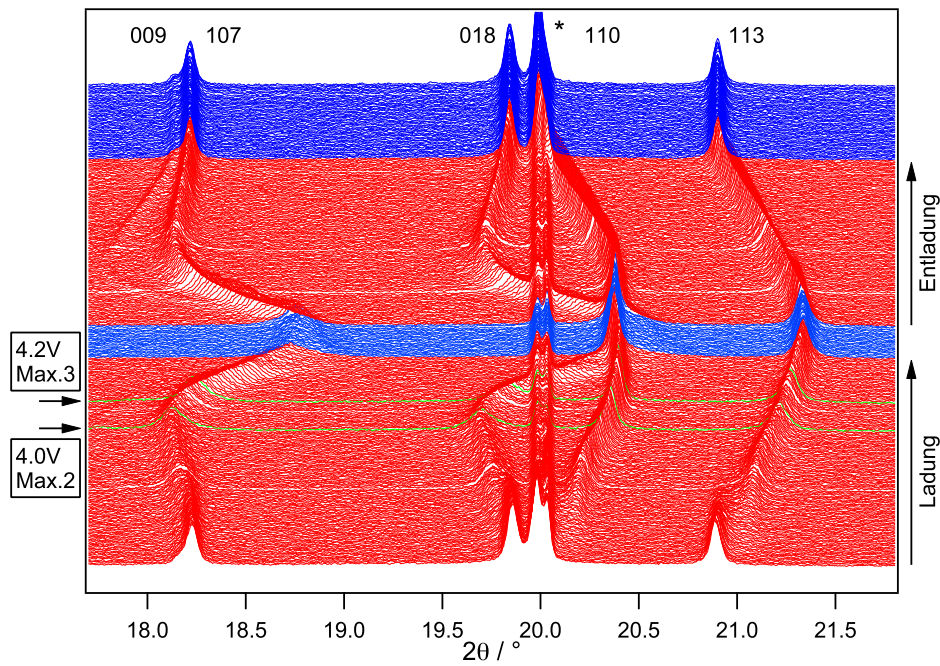


Abbildung 6.9.: Ausschnitt aus den gemessenen Diffraktogrammen ($17.7^\circ \leq 2\theta \leq 21.8^\circ$) mit den Reflexen 009, 107, 018, 110 und 113. Mit * markiert sind der Lithium 211- und der Aluminium 220-Reflex. In der Abfolge von unten nach oben wird die Zelle zunächst bis $x_{\text{Li}} = 0$ geladen und relaxiert, danach bis zu einer Spannung $E = 2.7 \text{ V}$ entladen und schließlich nochmals relaxiert. Am linken Bildrand sind zusätzlich die zu den beiden Maxima 2 und 3 in Abbildung 6.8 gehörenden Diffraktogramme markiert.

6. In situ-Untersuchungen an $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

vorhandenen Phase A mit fallendem Lithiumgehalt abnimmt, nimmt die Intensität des entsprechenden Reflexes von Phase B zu. Dieses Verhalten trifft für sämtliche Reflexe zu und entspricht dem in Abschnitt 6.1.3 beschriebenen zweiphasigen Verhalten.

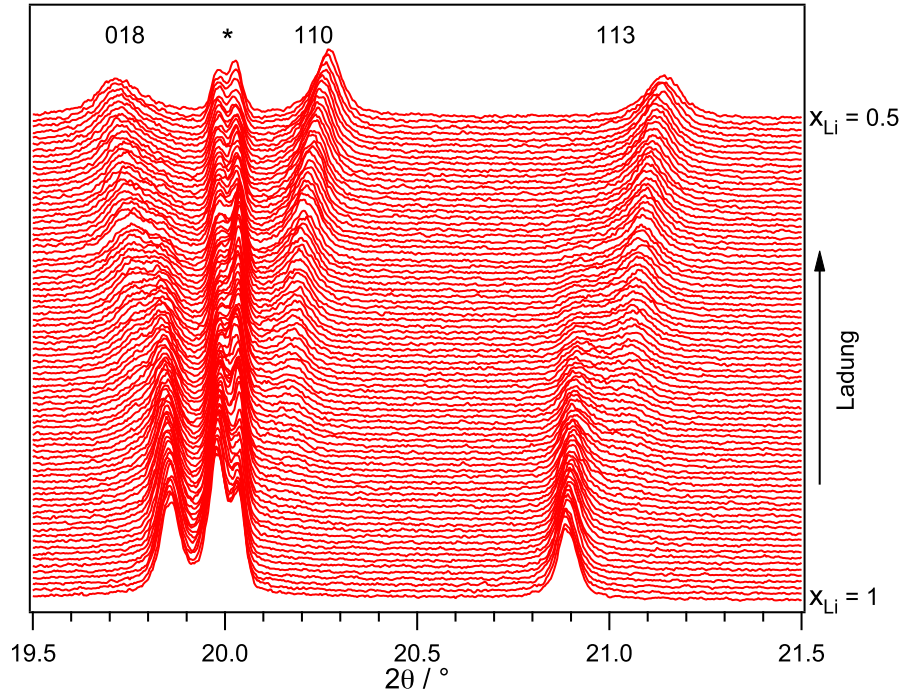


Abbildung 6.10.: Ausschnitt aus den gemessenen Diffraktogrammen ($19.5^\circ \leq 2\theta \leq 21.5^\circ$) am Anfang der ersten Ladung von $x_{\text{Li}} = 1$ (unten) bis $x_{\text{Li}} = 0.5$ (oben) in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Mit * markiert sind der Lithium 211- und der Aluminium-220 Reflex. Es ist die in Abschnitt 6.1 beschriebene Phasenumwandlung zwischen zwei Phasen A und B mit gleicher Raumgruppe $R\bar{3}m$, aber unterschiedlicher Zellmetrik zu erkennen.

6.2.4. Rietveldanalyse

Alle gemessenen Diffraktogramme wurden mittels Rietveldverfeinerung ausgewertet. In Abbildung 6.11 sind die auf diese Weise bestimmten Gitterparameter a und c sowie das Zellvolumen der Einheitszelle V in Abhängigkeit des Lithiumgehalts x_{Li} in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ dargestellt. Durch die Phasenumwandlung von Phase A in Phase B schrumpft der Gitterparameter a innerhalb der Ebenen der Schichtstruktur ($a_{\text{Phase A}} = 2.867 \text{ \AA}$, $a_{\text{Phase B}} = 2.84 \text{ \AA}$) und expandiert senkrecht zu den Schichten

6.2. Zyklieren von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ im Überlade-Bereich

($c_{\text{Phase A}} = 14.172 \text{ \AA}$, $c_{\text{Phase B}} = 14.3 \text{ \AA}$)⁵. Während dem Zyklieren der Zelle kommt es zu keinen weiteren Phasenumwandlungen. Die Reflexe von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ können im kompletten untersuchten Bereich einphasig mit der rhomboedrischen Raumgruppe $\text{R}\bar{3}\text{m}$ beschrieben werden. Beim Laden der Zelle kontrahiert das Gitter in Richtung a und b weiter, bis es bei $x_{\text{Li}} = 0.1$ ein Minimum von $a = 2.807 \text{ \AA}$ erreicht. Nach diesem Minimum steigt der Gitterparameter bis auf $a = 2.811 \text{ \AA}$ für $x_{\text{Li}} = 0$ an. Dies ist auch an der geringfügigen Verringerung des Beugungswinkels des 110-Reflexes kurz vor Ende der Ladung in Abbildung 6.9 zu erkennen. Der Gitterparameter c zeigt ein anderes Verhalten: Zunächst expandiert das Gitter in c -Richtung, bis es einen maximalen Wert von $c = 14.467 \text{ \AA}$ bei $x_{\text{Li}} = 0.37$ erreicht, und kontrahiert dann stark gegen Ende der Ladung bis zu $c = 13.735 \text{ \AA}$ bei $x_{\text{Li}} = 0$. Während dem anschließenden Ladevorgang kehren sich die Veränderungen der Zellmetrik um; der Gitterparameter a kontrahiert leicht, bevor er expandiert. Dagegen expandiert c zunächst, durchläuft wiederum ein Maximum und kontrahiert anschließend. Nach dem vollständigen Zyklus sind die Gitterparameter $a = 2.864 \text{ \AA}$, $c = 14.187 \text{ \AA}$ und das Zellvolumen $V = 100.78 \text{ \AA}^3$ vom Betrag her annähernd wie die des unzyklierten Materials ($a = 2.867 \text{ \AA}$, $c = 14.172 \text{ \AA}$ und $V = 100.82 \text{ \AA}^3$).

Das in Abbildung 6.8 mit „2“ bezeichnete Maximum tritt bei einer Lithiumkonzentration von $x_{\text{Li}} = 0.36$ auf. Die Stöchiometrie $\text{Li}_{0.36}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ entspricht dabei genau dem Punkt während der Ladung, an dem die Expansion der c -Achse, hervorgerufen durch die stärker werdende Coulombsche Abstoßung zwischen den Sauerstoff-Schichten, überkompensiert wird durch die Kontraktion, zu der es durch die geringer werdende Konzentration an Lithiumionen in den Lithiumschichten kommt.

Gegen Ende der Ladung kommt es zu einem signifikantem Anstieg der Halbwertsbreite einiger Reflexe, der in Abbildung 6.9 erkennbar ist. Die Auswertung und Analyse dieser Verbreiterung wird in Kapitel 8 beschrieben.

⁵Die Bestimmung der Gitterparameter für Phase B zu Beginn der Phasenumwandlung ist ungenau, da die entsprechenden Beugungsreflexe dort noch sehr schwach sind.

6. *In situ*-Untersuchungen an $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$

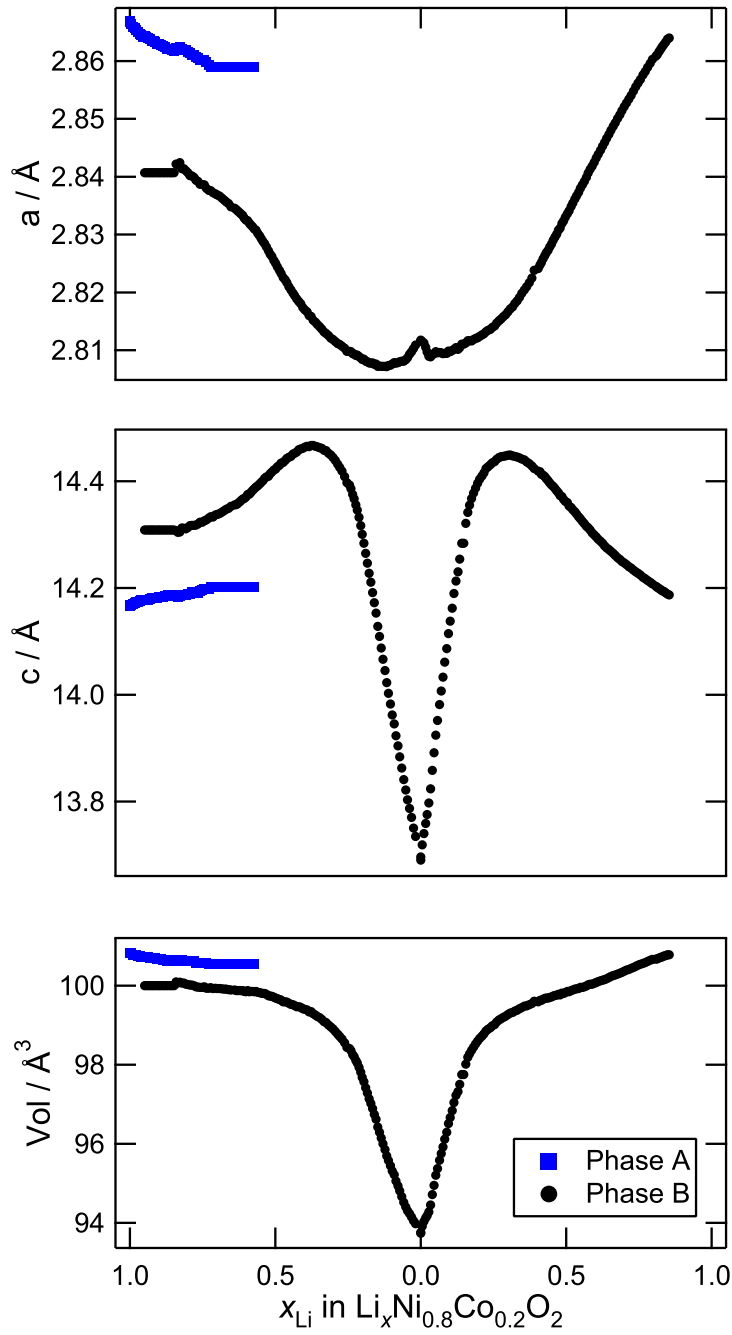


Abbildung 6.11.: Anhand der gemessenen Diffraktogramme mit Hilfe der Rietveldmethode verfeinerte Gitterparameter a und c und das Zellvolumen V . Die in Einklang mit [112] bestimmten Standardabweichungen sind wesentlich kleiner als die verwendete Symbolgröße und deshalb nicht zu erkennen.

7. Neutronenbeugung

Ausgehend von dem Kathodenmaterial $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ wurde eine bis 4.2 V geladene Probe und eine Probe nach einem Lade-Entlade-Zyklus für die Untersuchung mit Neutronenpulverbeugung hergestellt. Die Messungen wurden am Messgerät SPODI des FRM II in München durchgeführt. Durch die Untersuchung derselben Proben durch *ex situ* Neutronen- und Röntgenbeugungsexperimente sollen zusätzliche und genauere Strukturinformationen erhalten werden. Hierbei steht die Bestimmung der Besetzung der Lithiumlage (3b) sowie der Übergangsmetalllage (3a) mit den Kationen Li, Ni und Co, und die Bestimmung der Sauerstoff-z-Koordinate z_{O} für die verschiedenen $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Proben im Vordergrund. Da zyklisierte $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Proben Reste des Elektrolyten, den Binder (PVDF-HFP) und amorphen Kohlenstoff enthalten, stellen diese Experimente auch geeignete Vorversuche dar, um die Möglichkeit von späteren *in situ*-Untersuchungen mittels Neutronenbeugung am SPODI zu prüfen.

Röntgenstrahlung wird an Elektronen gestreut. Aus diesem Grund ist die Lokalisierung leichter Elemente wie Lithium unsicher. Für die Verbindung $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ kommt erschwerend hinzu, dass Nickel und Kobalt im Periodensystem nebeneinander stehen, und deshalb beide mit Röntgenstrahlung praktisch nicht unterschieden werden können¹. Im Gegensatz dazu werden Neutronen am Kern gestreut. Wegen der nicht mit der Kernladungszahl korrelierten Streulängen b der Isotope können auch leichtere Elemente zur gebeugten Intensität signifikant beitragen, und eine Unterscheidung zwischen Nickel und Kobalt ist gut möglich. (Kohärente Streulängen dieser Atome: $b_{\text{Li}} = -1.90 \text{ fm}$, $b_{\text{Ni}} = 10.3 \text{ fm}$, $b_{\text{Co}} = 2.49 \text{ fm}$ und $b_{\text{O}} = 5.803 \text{ fm}$ [113, 114]).

Die Neutronenbeugung und die Röntgenbeugung sind demnach zueinander komplementär, so dass eine simultane Berücksichtigung der Daten zu einer größeren

¹Eine Ausnutzung von Resonanzkorrekturen kommt wegen der hohen Absorption der Strahlung im Bereich um die K_{α} -Kanten von Kobalt und Nickel praktisch nicht in Betracht.

7. Neutronenbeugung

Sensibilität, insbesondere für die Bestimmung der Besetzungszahlen von Lithium, der Sauerstoff-z-Koordinaten z_O und der Kationenverteilung, führt.

7.1. Experimentelle Durchführung

7.1.1. Synthese der Proben

Mit Hilfe der in Abschnitt 5.1 vorgestellten Synthese nach Pechini wurde $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ synthetisiert. Die Synthesetemperatur wurde dabei so gewählt, dass das Kathodenmaterial einen minimalen Kationenunordnungsgrad (Nickel auf der Lithiumlage) aufweist. Dieses Minimum wurde von uns [104] und Liu *et al.* [110] für unterschiedliche Stöchiometrien, Synthesetemperaturen und Synthesenzeiten untersucht. In diesem Fall wurde $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ an Luft bei einer Temperatur von 450 °C für sechs Stunden vorkalziniert und für zehn Stunden bei 775 °C kalziniert.

7.1.2. Elektrochemische Präparation der Proben

Für die Neutronenbeugung werden große Probenmengen benötigt, da die Messzeit für ein Diffraktogramm umgekehrt proportional zur Probenmenge ist und der Wirkungsquerschnitt für kohärente Neutronenstrahlung sehr viel kleiner als für Röntgenstreuung ist. Die maximale Probenmenge für das elektrochemische Zyklieren mit den verwendeten Swagelok-Zellen ist jedoch nur $m \approx 100$ mg. Um eine angemessene Probenmenge herzustellen wurden deshalb für jede der Proben jeweils 20 einzelne Ansätze verwendet. Das Kathodenmaterial aus 20 Zellen wurde, nachdem es in den gewünschten Zustand (geladen bzw. nach einem Zyklus) *zykliert* wurde, zusammengebracht.

Da die für Neutronenbeugungsexperimente benötigte Menge an Kathodenmaterial aus mehreren Zellen zusammengebracht werden muss, ist ein möglichst identischer Lithiumgehalt in allen einzelnen Teilpräparationen wichtig. Das Einstellen des Lithiumgehalts über die durch den äußeren Stromkreis geflossene Ladung ist in diesem Fall nicht ausreichend exakt, da in diese Berechnung die effektive Masse der Kathode eingeht, die stets fehlerbehaftet ist. Aus diesem Grund wurden die Pro-

7.1. Experimentelle Durchführung

ben mit einem konstanten Strom bei einer Zyklierrate von $C/20^2$ bis 4.2 V geladen und dann für fünf Stunden bei diesem Potential gehalten (dieses Kathodenmaterial wird im Folgenden als KM_{geladen} bezeichnet). Die Proben, die nach einem kompletten Zyklus untersucht werden sollten, wurden nach der Ladung und dem Halten für fünf Stunden bei 4.2 V mit dem gleichen Strom entladen (wird als KM_{zykliert} bezeichnet).

In Abbildung 7.1 ist beispielhaft ein solches Lade- und Entladeprofil gezeigt. In der Abbildung ist das Abklingen des Strom zu erkennen, während die Ladeschlussspannung von 4.2 V gehalten wird. Während dieser fünf Stunden fällt der Strom von anfänglich $I \approx 1 \text{ mA}$ auf $I \approx 0 \text{ mA}$ am Ende ab, und die Zelle befindet sich demnach in einem Gleichgewichtszustand.

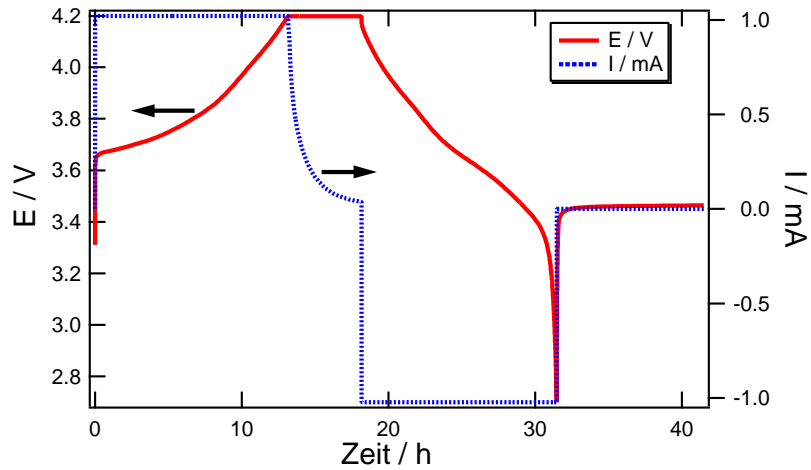


Abbildung 7.1.: Beispielhafte Lade- und Entladekurve für die Präparation des Kathodenmaterials nach einem Zyklus. Die durchgezogene Kurve zeigt den Verlauf des Potentials und die gepunktete den des Stroms.

Die im Folgenden verwendeten Bezeichnungen für die hergestellten Proben sind in der folgenden Tabelle angegeben:

²Eine Rate von 1 C entspricht dabei einem Strom, bei dem der gesamte Lithiumgehalt ($\Delta x = 1$) in einer Stunde deinterkaliert wird. Die Zyklierrate $C/20$ entspricht demnach einem Zwanzigstel dieses Stroms.

7. Neutronenbeugung

Zustand des Kathodenmaterials:	frisch	geladen bis 4.2 V	nach 1 Zyklus
Bezeichnung:	KM _{frisch}	KM _{geladen}	KM _{zykliert}

Tabelle 7.1.: Verwendete Bezeichnungen für die durch elektrochemisches Zyklieren des Kathodenmaterials $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ hergestellten Proben.

7.2. Auswertung

7.2.1. Strukturmodell für die Rietveldverfeinerung

Für die Rietveldverfeinerung wurde das in den Kapiteln 1.3 und 5.2 angegebene Strukturmodell und die Software *FullProf* [35, 36] verwendet. Bei der Verfeinerung der Gitterparameter, der Atomkoordinaten, der Mikrostrukturparameter und der Kationenverteilung (siehe folgendes Kap. 7.2.2) wurden in diesem Fall jedoch *simultan* sowohl die gemessenen Neutronenbeugungsdiffraktogramme als auch die Röntgenbeugungsdiffraktogrammen, die an denselben Proben gemessen wurden, berücksichtigt. Hierdurch ergeben sich die oben beschriebenen Vorteile und eine höhere Genauigkeit der verfeinerten Parameter.

7.2.2. Modelle für die Verteilung der Kationen

Obwohl die Neutronenbeugung eine leistungsfähige Methode für die Strukturaufklärung ist, müssen einige Annahmen hinsichtlich der Struktur gemacht werden. Wie in der Einleitung (Kap. 4.2, Seite 52) beschrieben, gibt es verschiedene Modelle für die Kationenverteilung in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$. Hier kann zwischen der Lithiumlage (3b) und der Übergangsmetalllage (3a) unterschieden werden. Für die 3b-Lage wird für einen Kobaltgehalt von $y < 0.3$ in $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ eine erhöhte Elektronendichte gefunden, die darauf hindeutet, dass die Lithiumlage zu einem Teil mit einem Übergangsmetallion besetzt ist.

Ausgehend von nichtstöchiometrischem $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$, bei dem die Ladungsneutralität durch Ni^{II} auf der Lithiumlage erreicht wird, ergibt sich laut Rougier *et al.* [98] für $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ die Summenformel $(\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_z^{\text{II}})(\text{Ni}_z^{\text{II}}\text{Ni}_{1-z-t}^{\text{III}}\text{Co}_t^{\text{III}})\text{O}_2$ mit³ $t =$

³Der Parameter y gibt das Verhältnis von Nickel zu Kobalt an und wird nicht verfeinert. In den von uns durchgeführten Neutronenbeugungsexperimenten ist $y = 0.8$

$y(1+z)$.

Ein ähnliches Modell wird von Gover *et al.* [115] beschrieben, bei dem die Besetzung der Lithiumlage mit Lithium bzw. Nickel und der Übergangsmetalllage mit Nickel bzw. Kobalt jedoch vollständig unabhängig voneinander verfeinert werden. Die entsprechende Summenformel ist $(\text{Li}_{1-m}\text{Ni}_m)(\text{Ni}_{1-n}\text{Co}_n)\text{O}_2$ und beide Lagen wurden als vollständig besetzt angenommen. Dieses Modell (im Folgenden Modell 1 genannt) ergab bei der Analyse von Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten eine Änderung des Parameters n für $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Proben, die bei unterschiedlichen Temperaturen synthetisiert wurden. Eine Änderung des Nickel-Kobalt Verhältnisses mit sich ändernder Synthesetemperatur ist jedoch unplausibel und deutet somit auf eine fehlerhafte Modellannahme hin.

Aus diesem Grund wird in einem weiteren Modell (im Folgenden Modell 2 genannt) das Verhältnis von Nickel zu Kobalt auf der Übergangsmetalllage auf 4:1 festgesetzt und der gesamte Gehalt an $(\text{Ni} + \text{Co})$ verfeinert, auch wenn damit eine Abweichung der Besetzung der Lage von 1 in Kauf genommen wird [116]. Die Abweichung von 1 wird dabei als Hinweis für das Vorhandensein von Lithium auf dieser Lage gesehen. Dies erscheint nicht unwahrscheinlich, da in der Literatur einige Beispiele für diese Art der Mischbesetzung bekannt sind, beispielsweise für $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ [117, 118] und für $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ [119–122].

Aus dieser Mischbesetzung von Lithium und Nickel leitet sich ein drittes Modell ab, bei dem von einem direkten Platzwechsel zwischen Lithium und Nickel ausgegangen wird (Modell 3). Das bedeutet, dass für jedes Nickelion auf der Lithiumlage ein Nickelion auf der Nickellage durch Lithium ausgetauscht wird. Die zugehörige lagespezifische Summenformel lautet: $(\text{Li}_{1-m}\text{Ni}_m)_{3b}(\text{Li}_m\text{Ni}_{1-m-y}\text{Co}_y)_{3a}\text{O}_2$. Der Parameter m gibt hier den Anteil der Lithium- bzw. Nickelionen an, die sich auf der jeweils anderen Lage befinden, und y das Verhältnis von Nickel zu Kobalt, welches jedoch wie oben nicht verfeinert wird, sondern die Einwaage wiedergibt.

Eine Zusammenfassung der Strukturmodelle und der jeweils verfeinerten Besetzungsparameter der drei beschriebenen Modelle ist in Tabelle 7.2 angegeben.

7. Neutronenbeugung

	Wyckoff	x	y	z	Modell 1	Modell 2	Modell 3
Li _{Li}	3b	0	0	0.5	$1 - m$	$1 - m$	$1 - m$
Ni _{Li}	3b	0	0	0.5	m	m	m
Ni _{ÜM}	3a	0	0	0	$1 - n$	$(1 - y) - 0.8 \cdot n$	$(1 - y) - m$
Li _{ÜM}	3a	0	0	0	0	n	m
Co _{ÜM}	3a	0	0	0	n	$y - 0.2 \cdot n$	y
O	6c	0	0	z_O	1	1	1

Tabelle 7.2.: Für die Rietveldverfeinerung verwendete Strukturmodelle mit den Parametern m und n für die Besetzung der 3a- und 3b-Lagen. Der Parameter $y = 0.8$ wird nicht verfeinert. Li_{Li} bzw. Ni_{Li} stehen für ein Lithium- bzw. Nickelion auf der 3b-Lithiumlage; Ni_{ÜM}, Li_{ÜM} und Co_{ÜM} für ein Nickel-, Lithium- bzw. Kobaltion auf der 3a-Übergangsmetalllage. Die Sauerstoff- z -Koordinate ist $z_O \approx 0.26$.

7.2.3. Analyse des frischen Kathodenmaterials

Die Neutronen- und Röntgendiffraktogramme der Probe KM_{frisch} wurden mit den drei verschiedenen Modellen aus Tabelle 7.2 für die Kationenordnung mit der Rietveldmethode analysiert. Dabei wurden die Strukturmodelle simultan an beide gemessenen Diffraktogramme angepasst. Die Ergebnisse dieser Verfeinerung sind in Tabelle 7.3 angegeben, die gemessenen und berechneten Diffraktogramme sind in Abbildung 7.2 gezeigt.

Für die Besetzung der Lithiumlage zeigen alle drei Modelle übereinstimmend einen Nickelgehalt von 1.7(4)–1.8(4) %. Eine Besetzung der Lithiumlage mit Kobalt führte dahingegen in allen überprüften Fällen zu einer deutlichen Verschlechterung der Verfeinerung. Es kann demnach im Einklang mit der Literatur mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen werden, dass sich Kobalt auf der Lithiumlage befindet, wohingegen die Besetzung dieser Lage zu einem geringen Anteil mit Nickel eindeutig ist.

Die Besetzung der Übergangsmetalllage führt je nach verwendetem Modell zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen. Die mit Modell 1 bestimmten Besetzungszahlen zeigen unter den gemachten Annahmen eine deutliche Veränderung des Nickel-Kobalt-Verhältnisses von 4:1 auf 3.3:1. Diese Beobachtung wird auch von Gover *et al.* gemacht [116], und, wie in der Einleitung beschrieben, aufgrund der beobachteten Änderung dieses Verhältnisses bei Proben, die bei verschiedenen Temperaturen synthetisiert wurden, als falsch interpretiert. Das Ergebnis der Verfeinerung

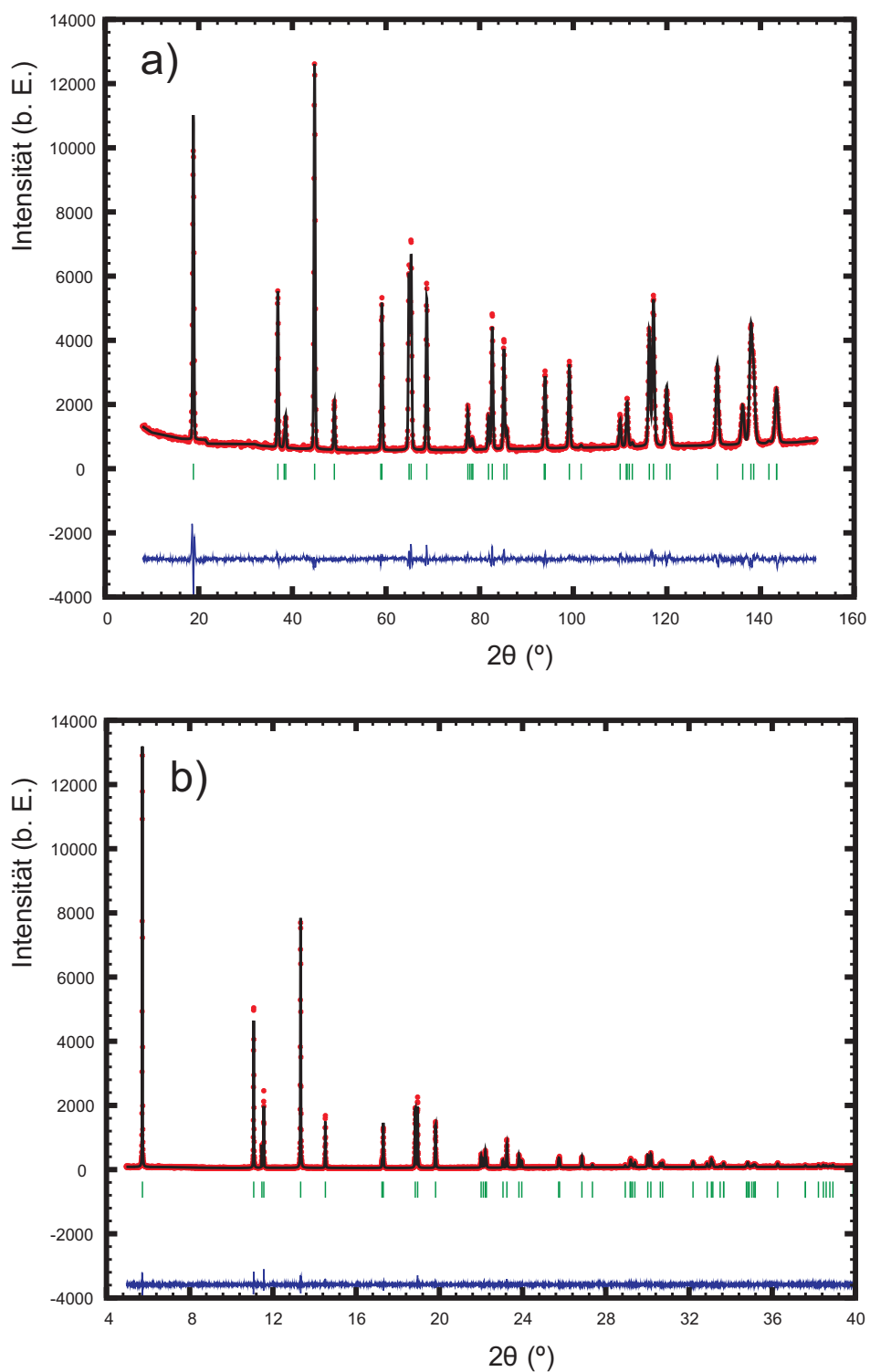


Abbildung 7.2.: Gemessene und mit Hilfe der Rietveldmethode berechnete Diffraktogramme des frischen Kathodenmaterials. Bei der Verfeinerung des Strukturmodells (Gitterparameter, Atomkoordinaten, Kationenordnung) wurden simultan das Neutronenbeugungs- (a) und das Röntgenbeugungsdiffraktogramm (b) berücksichtigt.

7. Neutronenbeugung

	Modell 1	Modell 2	Modell 3
Besetzung			
Li _{Li}	0.983(4)	0.983(4)	0.982(4)
Ni _{Li}	0.017(4)	0.017(4)	0.018(4)
Ni _{ÜM}	0.768(17)	0.776(7)	0.782(4)
Li _{ÜM}	–	0.030(7)	0.018(4)
Co _{ÜM}	0.232(17)	0.194(7)	0.2
Gitterparameter			
a / Å	2.86598(2)	2.86598(2)	2.86598(2)
c / Å	14.1675(2)	14.1676(2)	14.1675(2)
V / Å ³	100.779(2)	100.779(3)	100.779(2)
z _O	0.25908(16)	0.25909(16)	0.25907(16)
χ ²	2.302	2.297	2.298

Tabelle 7.3.: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung für KM_{frisch} mit drei verschiedenen Modellen für die Kationenanordnung.

zeigt jedoch, dass die Besetzung der Übergangsmetalllage mit Kationen deutlich komplexer ist als die einfache Annahme der Mischbesetzung mit Nickel und Kobalt. Wenn also davon ausgegangen wird, dass sich das Verhältnis von Nickel zu Kobalt nach der Synthese nicht wesentlich von der Einwaage unterscheidet, ist die nächstliegende Erklärung, dass sich auf der Lage zusätzlich Lithium befindet. Dies ist in den Modellen 2 und 3 berücksichtigt.

Nach der Verfeinerung mit Modell 2 ist Li_{ÜM} = 3.0(7)%, mit Modell 3 aber Li_{ÜM} = 1.8(4)%. Im Folgenden wird untersucht, wie signifikant dieser Unterschied tatsächlich ist.

Die beiden Modelle unterscheiden sich dadurch, dass bei Modell 3 der direkte Zusammenhang Ni_{Li} = Li_{ÜM} besteht, während bei Modell 2 die Besetzungen der Lithiumlage und der Übergangsmetalllage unabhängig voneinander verfeinert werden. Um zu überprüfen, ob eine unabhängige Verfeinerung von Ni_{Li} und Li_{ÜM} notwendig und sinnvoll ist, werden ausgehend von den mit Modell 2 verfeinerten Parametern

1. Ni_{Li} im Bereich $0.00 \leq \text{Ni}_{\text{Li}} \leq 0.06$ und
2. Li_{ÜM} im Bereich $0.00 \leq \text{Li}_{\text{ÜM}} \leq 0.06$

variiert und der Einfluss auf χ^2 beobachtet. Anhand der Auftragung von χ^2 gegen die vorgegebenen Besetzungszahlen Ni_{Li} und $\text{Li}_{\text{ÜM}}$ kann die Sensibilität der Verfeinerung gegenüber diesen beiden Parametern überprüft werden. Die Ergebnisse dieser Auswertungen sind in Abbildung 7.3 gezeigt.

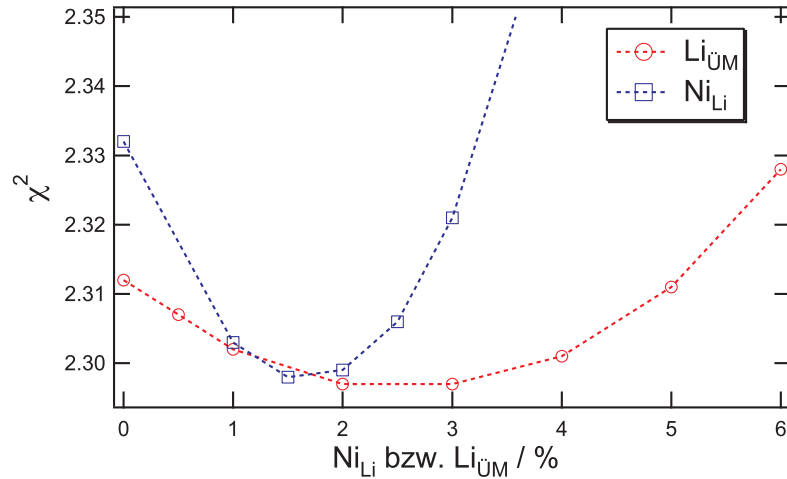


Abbildung 7.3.: Für die Rietveldanalyse wurde die Besetzungszahlen Ni_{Li} und $\text{Li}_{\text{ÜM}}$ variiert und die festgesetzten Werte nicht verfeinert. Das χ^2 dieser Rietveldanalysen ist gegen die festgesetzten Werte aufgetragen.

χ^2 ändert sich stärker bei der Variation von Ni_{Li} als bei einer Variation von $\text{Li}_{\text{ÜM}}$. Die Verfeinerung ist demnach wesentlich sensibler für eine Änderung von Ni_{Li} als von $\text{Li}_{\text{ÜM}}$. Hiermit ist auch das Ergebnis der Verfeinerung nach Modell 3 erklärbar. Eine Kationenunordnung von 3% auf der Übergangsmetalllage hätte nach diesem Modell ebenfalls eine Kationenunordnung von 3% auf der Lithiumlage zur Folge, was zu einem deutlichen Anstieg von χ^2 führt. Die Abbildung zeigt, dass ein eins-zu-eins Austausch unwahrscheinlich ist, da die Minima der beiden Kurven bei unterschiedlichen Werten liegen. Demnach erscheint es sinnvoll, beide Lagen unabhängig voneinander zu verfeinern. Außerdem wird aus der Abbildung deutlich, dass die Besetzungszahl Ni_{Li} mit den vorliegenden Messdaten wesentlich genauer zu bestimmen ist, als die Besetzungszahl $\text{Li}_{\text{ÜM}}$. Die Annahme, dass Lithium überhaupt auf der Übergangsmetallschicht vorhanden ist, wird vom Verlauf von $\text{Li}_{\text{ÜM}}$ bestätigt, da es zu einem deutlichen Anstieg von χ^2 für $\text{Li}_{\text{ÜM}} \rightarrow 0$ kommt. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass der gezeigte Werte-Bereich $2.29 < \chi^2 < 2.35$ relativ klein ist. Durch eine zusätzliche Charakterisierung, beispielsweise mit NMR-Spektroskopie, könnte dies direkt nachgewiesen werden. Dies wurde bereits für ein

7. Neutronenbeugung

ähnliches Schichtsystem gezeigt [120].

Die Ergebnisse der Analyse der Probe $\text{KM}_{\text{frisch}}$ können folgendermaßen zusammengefasst werden:

1. Durch die simultane Verfeinerung der Strukturparameter anhand von Neutronen- und Röntgenbeugungsdiagrammen können diese wesentlich genauer ermittelt werden (Fehler wurden halbiert).
2. Die Lithiumlage ist zu 1.7(4) % mit Nickel besetzt.
3. Lithium ist vermutlich in geringem Maße auf der Übergangsmetalllage vorhanden. Durch eine zusätzliche Charakterisierung der Proben mit NMR-Spektroskopie könnte dies direkt nachgeprüft werden.
4. Kobalt ist nicht auf der Lithiumlage vorhanden.

7.2.4. Analyse des geladenen und des zyklisierten Kathodenmaterials

Ausgehend von dem für $\text{KM}_{\text{frisch}}$ ermittelten Strukturmodell wurden die Diffraktogramme von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ im bis 4.2 V geladenen Zustand $\text{KM}_{\text{geladen}}$ und von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ nach einem Zyklus $\text{KM}_{\text{zykliert}}$ ausgewertet. Von beiden Proben wurde ein zusätzliches Neutronenbeugungsdiagramm bei 5 K gemessen, so dass die Strukturparameter simultan an drei Diffraktogrammen verfeinert werden konnten. Die Reflexe der Probe $\text{KM}_{\text{geladen}}$ zeigen, wie bereits bei den *in situ*-Experimenten beschrieben, eine Verbreiterung bestimmter Reflexe. Die Auswertung dieser Verbreiterung ist in Kapitel 8 beschrieben, wobei in Abschnitt 8.5 speziell auf die Probe $\text{KM}_{\text{geladen}}$ eingegangen wird.

Für die Kationenanordnung auf der Lithium- und der Übergangsmetalllage wurden verschiedene Modelle überprüft. Die beste Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Diagrammen wurde erzielt, wenn die mit Modell 2 für $\text{KM}_{\text{frisch}}$ bestimmte Kationenanordnung ebenfalls für die Proben $\text{KM}_{\text{geladen}}$ und $\text{KM}_{\text{zykliert}}$ verwendet wurde. Als einzige Besetzungszahl wurde dann der Lithiumgehalt Li_{Li} verfeinert; die Gitterparameter und die Sauerstoff-z-Koordinate wurden für beide Proben ebenfalls verfeinert. Die Ergebnisse der Verfeinerungen der Strukturparameter $\text{KM}_{\text{frisch}}$, $\text{KM}_{\text{geladen}}$ und $\text{KM}_{\text{zykliert}}$ sind in Tabelle 7.4 angegeben.

	KM _{frisch}	KM _{geladen}	KM _{zykliert}
Besetzung			
Li _{Li}	0.983(4)	0.25(4)	0.93(3)
Ni _{Li}	0.017(4)	0.017	0.017
Ni _{ÜM}	0.776(7)	0.776	0.776
Li _{ÜM}	0.030(7)	0.030	0.030
Co _{ÜM}	0.194(7)	0.194	0.194
Gitterparameter			
a / Å	2.86598(2)	2.81320(30)	2.86789(18)
c / Å	14.1676(2)	14.3906(20)	14.1981(10)
V / Å ³	100.779(3)	98.630(28)	101.131(20)
z _O	0.25909(16)	0.26511(26)	0.25900(16)
χ^2	2.297	1.515	2.221

Tabelle 7.4.: Ergebnisse der Rietveldverfeinerung für die Proben KM_{frisch}, KM_{geladen} und KM_{zykliert}. Die Parameter, für die kein Fehler angegeben ist, wurden nicht verfeinert. Die Parameter für KM_{frisch} sind hier nochmals als Vergleich angegeben, obwohl sie bereits in Tabelle 7.3 angegeben wurden.

Die aus der Rietveldverfeinerung bestimmten Lithiumgehalte Li_{Li} – die nicht ohne die Neutronenbeugungsdiagramme hätten bestimmt werden können – stimmen sehr gut mit den aus den elektrochemischen Messungen bestimmten Lithiumgehalten x_{Li} überein. Diese liegen für KM_{geladen} im Bereich $0.23 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.26$ und für KM_{zykliert} im Bereich $0.92 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.95$, was sehr gut mit Li_{Li}(KM_{geladen}) = 0.25(4) und Li_{Li}(KM_{zykliert}) = 0.93(3) übereinstimmt. Dieses bekräftigt außerdem die Annahme, dass sich die Anzahl der Nickelionen auf der Lithiumlage Ni_{Li} nicht stark ändert, da dies einen direkten Einfluss auf den Wert von Li_{Li} hätte. In dem Modell wurde angenommen, dass sich Ni_{Li} nicht verändert. Würde sich Ni_{Li} entgegen dieser Annahme verändern, so würde der verfeinerte Wert Li_{Li} von dem aus der Elektrochemie bestimmten Wert x_{Li} abweichen.

In Abbildung 7.4 ist der Verlauf der Gitterparameter c gegen x_{Li} gezeigt, wie er aus den *in situ*-Messungen ermittelt wurde (siehe Abb. 6.11, Seite 80). Zusätzlich sind die für die drei Proben verfeinerten Gitterparameter gegen die ebenfalls verfeinerten Besetzungszahlen Li_{Li} eingetragen. Hier ist ebenfalls eine gute Übereinstimmung zu erkennen, obwohl Lithium in dem *in situ*-Experiment komplett extrahiert wurde. Dies betrifft vor allem die Vergleichbarkeit der Probe KM_{zykliert}.

7. Neutronenbeugung

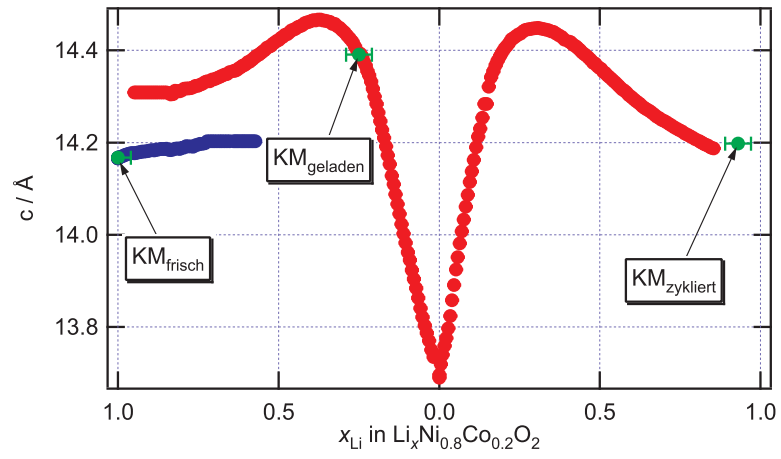


Abbildung 7.4.: Aus in situ-Synchrotronmessungen bestimmter Verlauf der Gitterparameter c von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ in Abhängigkeit von x_{Li} . Zusätzlich sind die in diesem Kapitel bestimmten Gitterparameter c der Proben $\text{KM}_{\text{frisch}}$, $\text{KM}_{\text{geladen}}$ und $\text{KM}_{\text{zykliert}}$ gegen die für diese Proben ermittelten Besetzungszahlen Li_{Li} aufgetragen.

8. Änderung der Mikrostruktur während der Lithium Ein- und Auslagerung

In Kapitel 6.2 wurden Diffraktogramme ausgewertet, die während der Auslagerung von Lithium bis $x_{\text{Li}} = 0$ und der anschließenden Einlagerung bis $x_{\text{Li}} = 0.86$ gemessen wurden. Dort wurde bereits beschrieben, dass es gegen Ende der Ladung, d.h. für $x_{\text{Li}} \rightarrow 0$ in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, zur Erhöhung der Halbwertsbreiten (FWHM¹) bestimmter Reflexe kommt. In Abbildung 8.1 ist der Ausschnitt $17.7^\circ \leq 2\theta \leq 21.8^\circ$ der Diffraktogramme dieser Messreihe gegen Ende der Ladung zwischen $x_{\text{Li}} = 0.36$ (in der Abbildung unten) und $x_{\text{Li}} = 0$ (oben) dargestellt, um dies zu verdeutlichen. Die Halbwertsbreiten der Reflexe 1 0 7 und 0 1 8 sind in diesem Bereich erkennbar größer als die der Reflexe 1 1 0 und 1 1 3.

Eine Rietveldverfeinerung basierend auf einer Halbwertsbreitenabhängigkeit vom Beugungswinkel entsprechend der Caglioti-Formel ergibt für die Diffraktogramme, die eine starke Reflexverbreiterung zeigen, keine befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm (siehe Abb. 8.2). Die Reflexpositionen und die integralen Intensitäten stimmen zwar gut überein, so dass die Bestimmung des Strukturmodells gut möglich ist, die Reflexprofile zeigen jedoch systematische Abweichungen. Dies deutet auf eine zugrundeliegende Mikrostruktur hin. Ziel ist es deshalb, ein Mikrostrukturmodell zu entwickeln, dessen Modellparameter an die beobachteten Reflexprofile angepasst und anschließend interpretiert werden können.

8.1. Auftragung nach Williamson-Hall

Zusätzlich zur instrumentell bedingten Halbwertsbreite kommt es probenbedingt zu einer Reflexverbreiterung in Pulverbeugungsdiagrammen durch Teilchengrößeneff-

¹FWHM: Full width half maximum

8. Änderung der Mikrostruktur während der Lithium Ein- und Auslagerung

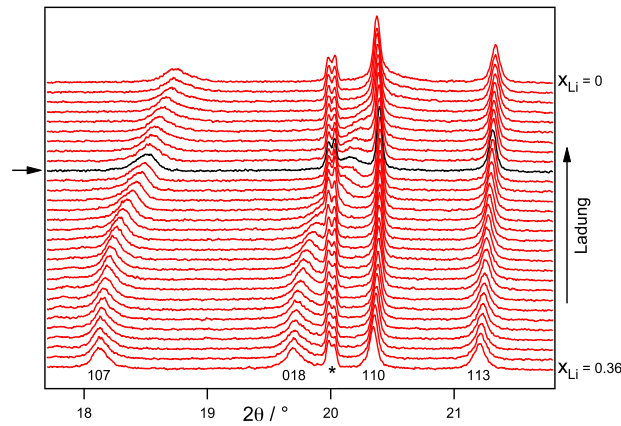


Abbildung 8.1.: Ausschnitt aus den gemessenen Diffraktogrammen ($17.7^\circ \leq 2\theta \leq 21.8^\circ$) mit den Reflexen 107, 018, 110 und 113. Mit * markiert sind der Lithium 211- und der Aluminium 220-Reflex. Es ist ein Ausschnitt der in Abschnitt 6.2 beschriebenen Ladung und Entladung der in situ-Zelle mit $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ als Kathodenmaterial am Ende der Ladung gezeigt. Unten in der Abbildung ist $x_{\text{Li}} = 0.36$ und oben ist $x_{\text{Li}} = 0$. Es soll verdeutlicht werden, dass die Halbwertsbreite der Reflexe 107 und 018 größer ist als die der Reflexe 110 und 113. Das mit einem Pfeil gekennzeichnete Diffraktogramm (bei $x_{\text{Li}} = 0.111$) ist in Abbildung 8.2 zusammen mit dem durch Rietveldverfeinerung ohne Berücksichtigung eines Mikrostrukturmodells berechneten Diffraktogramm gezeigt.

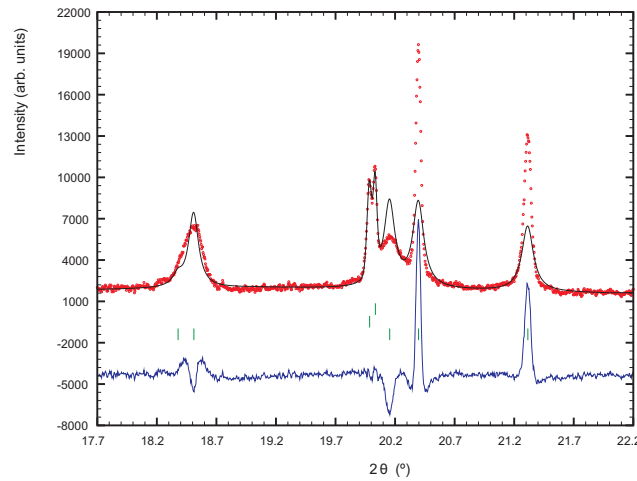


Abbildung 8.2.: Rietveldverfeinerung ohne Berücksichtigung der Mikrostruktur des in Abbildung 8.1 gekennzeichneten Diffraktogramms im Bereich starker Reflexverbreiterung. Wegen der stark unterschiedlichen Reflexbreiten ist die Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Profil schlecht, die Positionen der Reflexe stimmen jedoch überein. Gezeigt ist derselbe 2θ -Bereich wie in Abbildung 8.1 ($17.7^\circ \leq 2\theta \leq 22.2^\circ$); die Reflexmarkierungen gehören von oben nach unten zu Lithium, Aluminium und $\text{Li}_{0.111}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$.

8.1. Auftragung nach Williamson-Hall

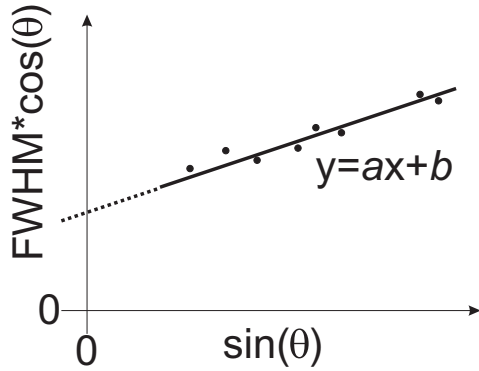


Abbildung 8.3: Schematische Darstellung einer Auftragung nach Williamson-Hall [123] zur Auswertung der Reflexbreiten eines Diffraktogramms. Der y-Achsenabschnitt b einer Regressionsgeraden enthält dabei die Information über die Kristallitgröße, die Steigung a die Information über die mechanischen Dehnungen.

fekte und intrinsische Eigendehnung (durch mechanische Eigenspannung). Um diese beiden Effekte zu unterscheiden, eignet sich die Darstellung in einem „Williamson-Hall Plot“ [123]. Dabei wird die Breite eines Reflexes (FWHM) mit $\cos(\theta)$ multipliziert und gegen $\sin(\theta)$ aufgetragen, wobei $\theta = 2\theta/2$ der halbe Beugungswinkel eines Reflexes ist. Eine Auftragung nach Williamson-Hall ist schematisch in Abbildung 8.3 gezeigt.

Durch diese Form der Auftragung wird für den Fall isotroper Reflexverbreiterung eine Gerade erhalten:

$$\begin{aligned}
 y &= ax + b \\
 \text{FWHM} \cdot \cos(\theta) &= a \cdot \sin(\theta) + b \\
 \text{FWHM} &= a \cdot \frac{\sin(\theta)}{\cos(\theta)} + \frac{b}{\cos(\theta)} = a \cdot \tan(\theta) + \frac{b}{\cos(\theta)} \quad (8.1)
 \end{aligned}$$

In Gleichung (8.1) stehen damit die gleichen Abhängigkeiten der Halbwertsbreite von θ , wie in der Gleichung für den Verlauf des Lorentz-Anteils der Halbwertsbreite (siehe Gl. (1.8), S. 17). Die beiden Parameter a und b entsprechen hier den Parametern X und Y , die die mechanischen Dehnungen bzw. die Kristallitgröße in Gleichung (1.8) beschreiben. Die Gerade, auf der die für die Reflexe berechneten Punkte in einem Williamson-Hall Plot liegen, wird demnach für ein Material mit einer kleinen Kristallitgröße einen großen y-Achsenabschnitt zeigen und für ein Material mit hohen mechanischen Dehnungen eine große Steigung haben.

8.2. Reflexbreiten für $\text{Li}_{0.111}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

Durch Einzelreflex-Anpassungen wurden die Reflexe des Diffraktogramms von $\text{Li}_{0.111}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ analysiert². Die beobachteten Halbwertsbreiten sind in einer Auftragung nach Williamson-Hall in Abbildung 8.2 gezeigt. Die Reflexe wurden dazu mit Pseudo-Voigt-Funktionen angepasst (siehe Kap. 1.4.2, Seite 16), wobei die Parameter Beugungswinkel 2θ , Intensität, FWHM und der Mischungsparameter η für jeden Reflex unabhängig voneinander ermittelt wurden. Die auf diese Weise ermittelten Halbwertsbreiten und Reflexpositionen sind in Abbildung 8.4 in einer Auftragung nach Williamson-Hall dargestellt. Die Halbwertsbreiten wurden in diesem Fall jedoch nicht um den Einfluss des Instruments korrigiert und stellen somit die *komplette* Halbwertsbreite des Reflexes dar.

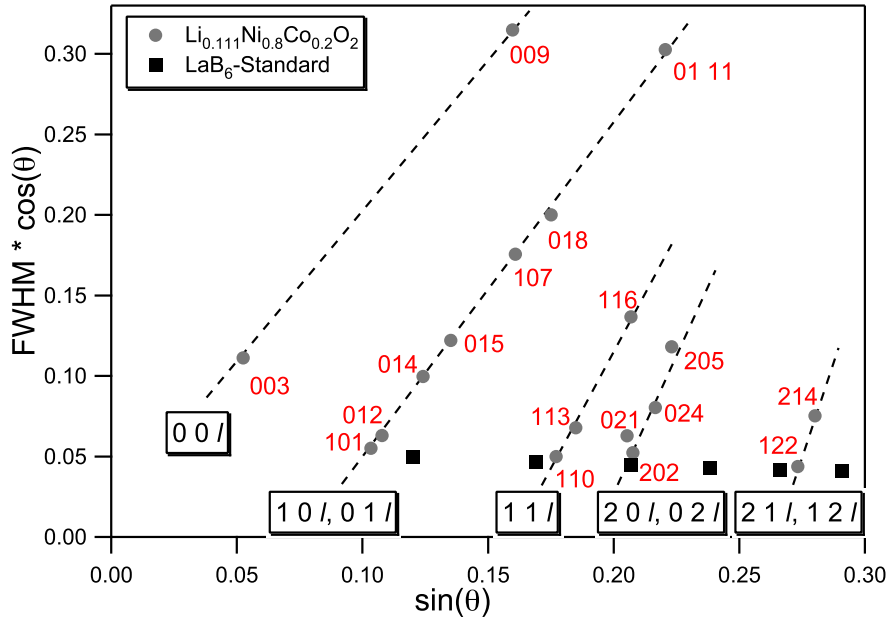


Abbildung 8.4.: Auftragung nach Williamson-Hall für $\text{Li}_{0.111}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Die Reflexpositionen und -breiten wurden ermittelt, indem eine Pseudo-Voigt-Funktion an die Reflexe angepasst wurde (Kreise). Die Reflexe lassen sich in Gruppen einordnen, die im Text näher beschrieben sind. Mit den Quadraten sind die aus den Halbwertsbreiten und Beugungswinkeln der ersten sechs Reflexe eines LaB_6 -Standards berechneten Werte gekennzeichnet. Sie sind eingezeichnet um eine Abschätzung des instrumentellen Beitrags zur Halbwertsbreite zu geben.

In Abbildung 8.4 ist zu erkennen, dass die für die Reflexe berechneten Punk-

²Aus der durch die Zelle geflossenen Ladung wurde die Lithiumkonzentration x_{Li} berechnet.

te nicht auf einer Geraden liegen, die sich durch die beiden im vorhergehenden Kapitel genannten Profilparameter X und Y beschreiben läßt. Es liegt demnach in diesem Fall keine isotrope Reflexverbreiterung vor. Durch das Indizieren der einzelnen Reflexe in der Abbildung wird jedoch deutlich, dass die Reflexe in verschiedene Gruppen eingeteilt werden können, innerhalb derer sehr gut ein linearer Zusammenhang befolgt wird. Es handelt sich dabei um folgende fünf Gruppen:

1. $00l$
2. $10l$ und $01l$
3. $11l$
4. $20l$ und $02l$
5. $21l$ und $12l$

Die Reflexe einer *Gruppe* zeichnen sich demnach durch identische h und k Indizes aus und unterscheiden sich lediglich im Index l . Innerhalb dieser Gruppen ist die Halbwertsbreite eines Reflexes umso größer, je höher der Wert des Index l ist.

8.3. Modelle für die Mikrostruktur

Da sich die Reflexe in die beschriebenen Gruppen aufteilen und nicht auf einer Geraden liegen, muss die vorliegende Form der Reflexverbreiterung eine Folge anisotroper Teilchengrößeneffekte oder anisotroper mechanischer Dehnungseffekte sein. Die folgenden drei Modelle beschreiben eine Mikrostruktur, die zu der beobachteten Form der Reflexverbreiterung führt:

Modell 1, Teilchengröße: Es liegen plättchenförmige Teilchen vor. Hierbei ist die Normale der Plättchen in c -Richtung orientiert. Es wird ein Parameter verfeinert, der die Ausdehnung der Kristallite in c -Richtung beschreibt.

Modell 2, mechanische Dehnungen: Die Dehnungen in c -Richtung werden modelliert, indem anstelle eines *scharfen* Gitterparameters c eine Gauss-Verteilung mit Varianz – die in diesem Modell verfeinert wird – für c angenommen

8. Änderung der Mikrostruktur während der Lithium Ein- und Auslagerung

wird. Das heißt, dass es durch die Dehnung des Materials zu Fluktuationen im Schichtabstand in c -Richtung kommt.

Modell 3, Teilchengröße und mechanische Dehnungen: Es werden sowohl die Mikrostrukturparameter von Modell 1 als auch von Modell 2 verfeinert. Es liegen sowohl plättchenförmige Kristallite als auch mechanische Dehnungen vor.

Allen drei Modellen ist gemein, dass sich die Reflexe bei einer Auftragung nach Williamson-Hall in die oben aufgeführten Gruppen einteilen lassen, wobei die Halbwertsbreiten innerhalb einer Gruppe mit denselben Indizes h und k mit steigendem Index l ansteigen. Im ersten Fall ist die Dimension der Plättchen in c -Richtung im Bereich, in dem es zu einer Reflexverbreiterung kommt ($\varnothing_{00l} < 1 \mu\text{m}$). Dadurch sind Reflexe, für die der Index $l > 0$ ist, verbreitert. Innerhalb der ab -Ebenen senkrecht zur 3-zähligen Achse ist der Durchmesser der Plättchen größer als $1 \mu\text{m}$ und beispielsweise der 110 -Reflex deshalb nicht signifikant verbreitert. Im zweiten Fall führt die Fluktuation der Gitterparameter in c -Richtung zu einer Verbreiterung der Halbwertsbreiten mit steigendem Index l ; Reflexe, für die $l = 0$ ist, sind ebenfalls nicht verbreitert.

In den Abbildungen 8.5, 8.6 und 8.7 ist jeweils der Ausschnitt $17.7^\circ \leq 2\theta \leq 22.2^\circ$ aus dem bei der Stöchiometrie $\text{Li}_{0.111}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ gemessenen Diffraktogramm gezeigt. Mit Hilfe der Rietveldmethode wurden Diffraktogramme berechnet und die Struktur- und Mikrostrukturparameter verfeinert. Das Strukturmodell ist dabei in allen Fällen dasselbe; um die anisotrope Reflexverbreiterung zu berücksichtigen werden die drei Mikrostrukturmodelle verwendet. Im ersten Fall (Abb. 8.5) wird angenommen, dass die Reflexverbreiterung ausschließlich durch eine Plättchenform der Kristallite hervorgerufen wird, im zweiten durch eine Dehnung in c -Richtung (Abb. 8.6). Für das dritte berechnete Diffraktogramm in Abbildung 8.7 wird eine Kombination der Modelle verwendet, wobei die Mikrostrukturparameter aus Modell 1 und 2 verfeinert werden. Die für die Rietveldanalyse mit dem Programm Fullprof verwendeten anisotropen Mikrostrukturparameter sind im Anhang auf Seite 127 erklärt.

Werden die Verfeinerungen in den Abbildungen 8.5 und 8.6 verglichen, so ist zu erkennen, dass für den Fall, in dem lediglich der Größeneffekt berücksichtigt wird, die Breite des 018 -Reflexes zu gering berechnet wird, wohingegen die des

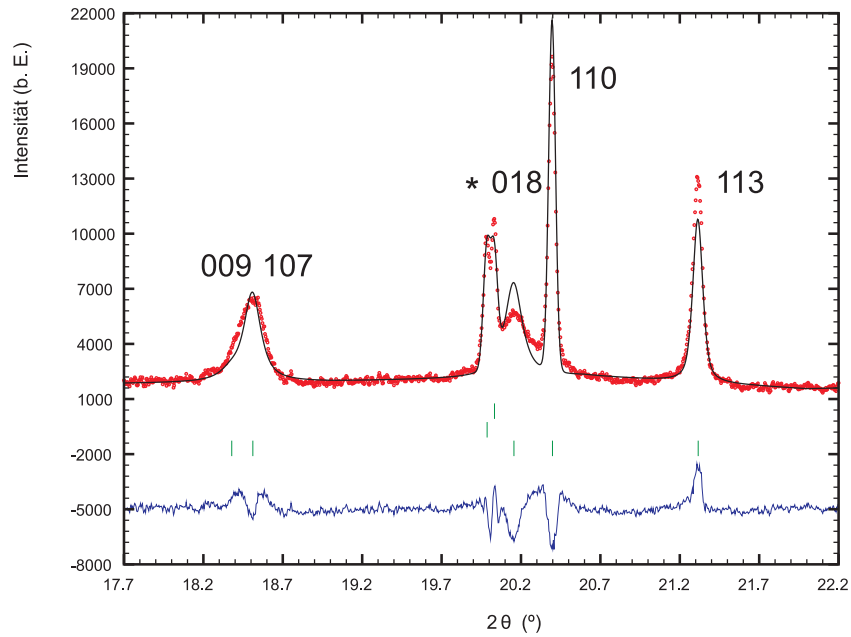


Abbildung 8.5.: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm für $\text{Li}_{0.111}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Als Mikrostrukturmodell werden plättchenförmige Teilchen angenommen (Modell 1).

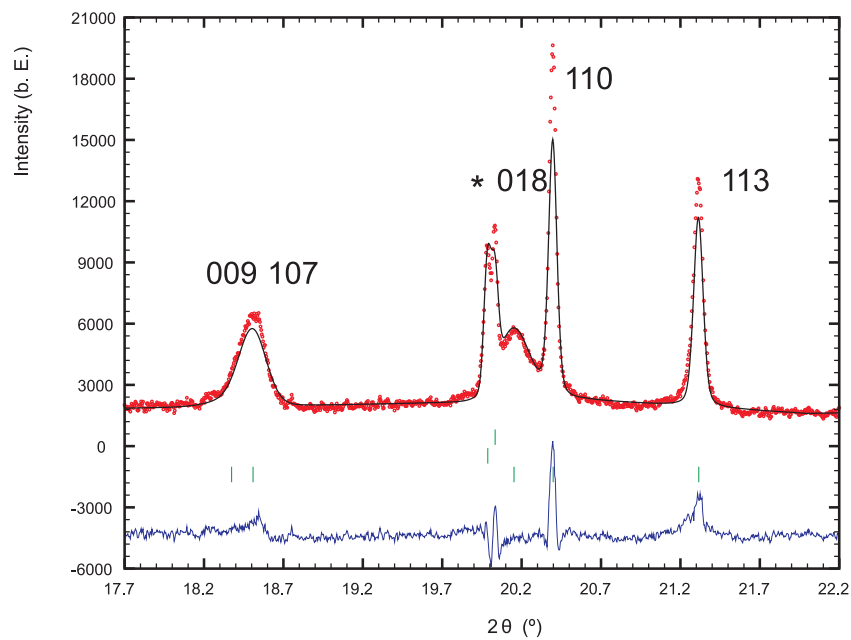


Abbildung 8.6.: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm für $\text{Li}_{0.111}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Als Mikrostrukturmodell werden mechanische Dehnungen entlang der c -Achse angenommen (Modell 2).

8. Änderung der Mikrostruktur während der Lithium Ein- und Auslagerung

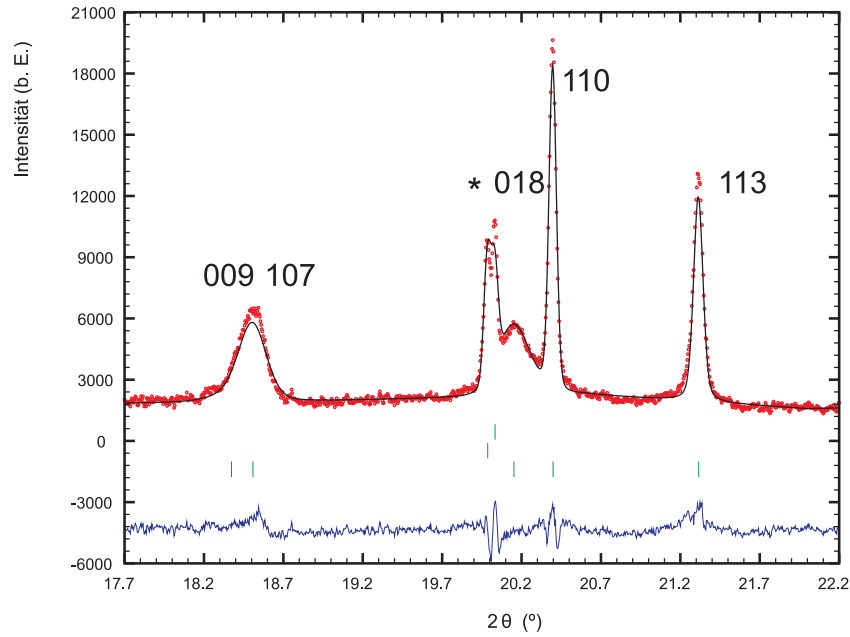


Abbildung 8.7.: Gemessenes und berechnetes Diffraktogramm für $\text{Li}_{0.111}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$. Als Mikrostrukturmodell werden sowohl plättchenförmige Teilchen als auch mechanische Dehnungen entlang der c -Achse angenommen (Modell 3).

schmalere 110-Reflexes gut angepasst wird. Wird für die Berechnung des Diffraktogramms das Mikrostrukturmodell 2, verwendet ist es umgekehrt: Die Breite des 018-Reflexes ist korrekt und die des 110-Reflexes zu groß. Werden jedoch beide Effekte berücksichtigt, stimmen die Halbwertsbreiten für beide Reflexe gut überein. Dies ist auch an den Güteparametern χ^2 und R_{wp} , die in Tabelle 8.1 angegeben sind, zu erkennen. Beide Parameter haben dabei den niedrigsten Wert für den Fall, dass die Verbreiterung der Reflexe durch eine Kombination der beiden mikrostrukturellen Modelle beschrieben wird. Für die Auswertung wurde natürlich das vollständige Diffraktogramm berücksichtigt.

Mikrostruktur-Modell	χ^2	R_{wp}
Plättchenform (Abb. 8.5)	21.6	21.4
Mechanische Dehnungen (Abb. 8.6)	16.6	19.5
Plättchenform & Dehnung (Abb. 8.7)	13.8	17.6

Tabelle 8.1.: Die Güteparameter χ^2 und R_{wp} für die Verfeinerung der Struktur- und Mikrostrukturparameter anhand des für $\text{Li}_{0.111}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ gemessenen Diffraktogramms.

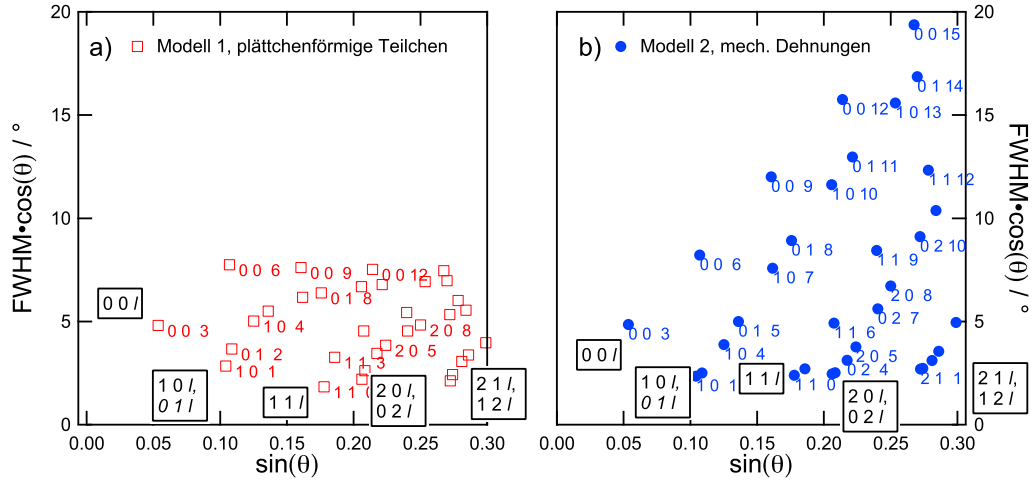


Abbildung 8.8.: a) Auftragungen nach Williamson-Hall der nach Modell 1 und b) nach Modell 2 berechneten Reflexbreiten. Für eine bessere Übersichtlichkeit ist lediglich ein Teil der Reflexe indiziert.

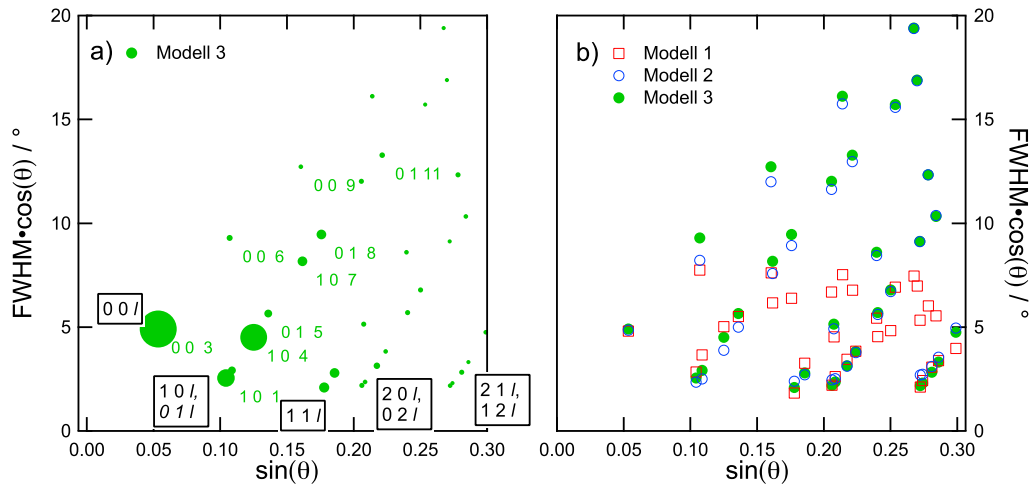


Abbildung 8.9.: a) Auftragung nach Williamson-Hall der nach Modell 3 berechneten Reflexbreiten. Die Größe der Symbole gibt in der Abbildung die integrale Intensität der Reflexe wieder. b) Auftragung nach Williamson-Hall der nach allen drei Modellen berechneten Reflexbreiten.

8. Änderung der Mikrostruktur während der Lithium Ein- und Auslagerung

In den Abbildungen 8.8a) und b) sind die Halbwertsbreiten in einer Auftragung nach Williamson-Hall für die mit den Mikrostrukturmodellen 1 und 2 berechneten Diffraktogramme gezeigt. In beiden Abbildungen sind die gleichen Reflexgruppen ($00l$, $10l$ und $01l$, $11l$, usw.) wie in Abbildung 8.4 zu erkennen. Die Auftragungen unterscheiden sich jedoch für größere Werte des Index l . Für Modell 1 steigt $\beta \cdot \cos(\theta)$ mit steigendem l an und nähert sich dann einem konstanten Wert. Im Fall von Modell 2 steigt $\beta \cdot \cos(\theta)$ mit steigendem l stetig an.

In Abbildung 8.9a) sind die Halbwertsbreiten aufgetragen, die für Modell 3 berechnet wurden. Die Größe der Symbole in der Abbildung zeigt dabei zusätzlich die integrale Intensität der Reflexe. Der stärkste Reflex, der 003 -Reflex, hat demnach auch das größte Symbol. In Abbildung 8.9b) sind zusätzlich die Reflexe eingetragen, die für Modell 1 und 2 berechnet wurden. Die beiden Abbildungen 8.9a) und b) sollen verdeutlichen, dass die meisten Reflexe, die eine hohe Intensität aufweisen, in dem Bereich liegen, in dem sich die Auftragungen in den Abbildungen 8.8a) und b) kaum unterscheiden. In dem Bereich, in dem sich die beiden Effekte deutlich unterscheiden – das heißt im Bereich, in dem die Halbwertsbreiten für den Fall der Teilchengröße einen Sättigungswert erreichen und für den Fall der mechanischen Dehnungen weiter stetig ansteigen – ist die Intensität der Reflexe gering. Aus diesem Grund ist es mit Röntgenmessungen nur unzuverlässig möglich, zwischen den beiden Modellen 1 und 2 zu unterscheiden, obwohl der Unterschied zwischen den beiden Auftragungen nach Williamson-Hall (Abb. 8.8a) und b)) groß erscheint.

Wird von der Intensität der Reflexe abgesehen, so scheint es eine größere Übereinstimmung zwischen den Modellen 2 und 3 zu geben (in Abbildung 8.9b) mit offenen bzw. geschlossenen Kreisen eingetragen). Das bedeutet, dass der Einfluss der mechanischen Dehnungen auf die Reflexprofile größer ist als der der Teilchengröße. Es wurde ebenfalls überprüft, ob sich eine Verbesserung der Anpassung dadurch ergibt, dass jeweils lediglich die Parameter eines Effekts (Teilchengröße/Dehnungen) anisotrop und der andere isotrop verfeinert wurde. Dies führte jedoch nicht zu einer besseren Übereinstimmung zwischen gemessenem und berechnetem Diffraktogramm im Vergleich zu Modell 3.

8.4. Interpretation der Modelle

Modell 1, plättchenförmige Kristallite

Die Halbwertsbreite des 003-Reflexes von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ wird bei der Rietveldverfeinerung größer berechnet, als sie es im gemessenen Diffraktogramm ist. Rafaja *et al.* berichten [124], dass es bei nebeneinander vorliegenden Nanokristalliten zu einer Reflexverbreiterung durch die Partikelgröße kommt, die Verbreiterung der Reflexe bei kleinen Beugungswinkeln jedoch durch eine teilweise Kohärenz der Partikel wesentlich geringer ist. Da dies für den 003 Reflex von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ebenfalls gilt, könnte hier eine ähnliche Mikrostruktur vorliegen.

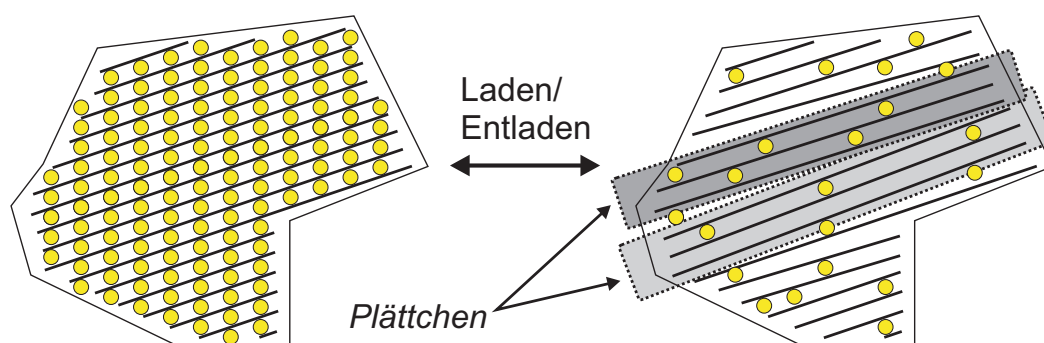


Abbildung 8.10.: In der Abbildung links ist $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ im entladenen Zustand und rechts im geladenen Zustand gezeigt. Durch die grauen Bereiche in der rechten Abbildung sind zwei zueinander verkippte Bereiche hervorgehoben.

Wie sich das Modell der teilweisen Kohärenz von Nanokristalliten auf die Mikrostruktur von $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ übertragen lässt, ist in Abbildung 8.10 gezeigt. Durch die Auslagerung von Lithium und der damit verbundenen starken Änderungen im c/a -Verhältnis sowie durch die unregelmäßige Verteilung des in der Struktur verbleibenden Lithiums verkippen sich Gruppen von CoO_2 -Schichten relativ zueinander. Durch die so ausgebildeten Bereiche, die in a - und b -Richtung ausgedehnter sind als in c -Richtung, ergibt sich eine Reflexverbreiterung, die sich gut mit dem Modell für plättchenförmige Kristallite beschreiben lässt. Der 003-Reflex wäre in diesem Fall durch die Kohärenz der aneinander angrenzenden *Plättchen* weniger stark verbreitert.

Wenn die ursprünglichen $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Körner bei der Lithiumauslagerung in solche *Plättchen* zerfallen würden, so würde die Reflexverbreiterung nicht wieder

8. Änderung der Mikrostruktur während der Lithium Ein- und Auslagerung

zurückgehen, sobald Lithium wieder in die Struktur eingelagert wird. Wenn jedoch angenommen wird, dass es lediglich zu einer minimalen Verkipfung zwischen einzelnen Bereichen bei der Lithiumauslagerung kommt, die die Lithium-Beweglichkeit kaum beeinflusst, und dass die Verkipfung der Schichten zurückgeht, sobald die Lithiumschichten wieder aufgefüllt sind, so erklärt das die Reversibilität der Reflexverbreiterung.

In Zusammenarbeit mit Professor Rafaja soll dieses Modell in Zukunft weiter ausgearbeitet werden, um so möglicherweise eine konkrete Bestimmung des Verkipfungswinkels zwischen diesen nanoskaligen Domänen zu ermöglichen. Eine grobe Abschätzung lässt hier eine Verkipfung um weniger als 1° erwarten.

Modell 2, mechanische Dehnungen

Der Gitterparameter c ist abhängig von dem Gehalt an Lithium in den Lithiumschichten, was in den Kapiteln 6.1 und 6.2 mittels *in situ*-Diffraktion ermittelt wurde. Wenn während der Lithiumauslagerung bei einem bestimmten Wert x_{Li} das in der Struktur verbliebene Lithium nicht gleichmäßig auf die Lithiumschichten verteilt ist, dann würde c keinen diskreten Wert aufweisen, sondern ebenfalls eine Verteilung. Dieses Bild liegt dem Modell 2 zugrunde, wobei der Gitterparameter c durch eine Gaussverteilung mit Varianz beschrieben wird. Diese Verteilung an d -Werten führt über die Bragg-Gleichung auch zu einer Verteilung an Beugungswinkeln und so zu der speziellen beobachteten Reflexverbreiterung.

In Abbildung 8.11 ist die Mikrostruktur nach Modell 1 vergleichend neben der von Modell 2 dargestellt. In der Abbildung sind beispielhaft einige Schichten mit unterschiedlichem Lithiumgehalt dargestellt.

8.5. Vergleich der Reflexverbreiterung mit den Neutronenbeugungsdiffraktogrammen

Die Reflexe der in Kapitel 7 mit Neutronen- und Röntgenbeugung untersuchten Probe $\text{KM}_{\text{geladen}}$ zeigen ebenfalls eine Verbreiterung bestimmter Reflexe, wie sie auch in den *in situ*-Experimenten beobachtet wurde. Aus diesem Grund wurden für

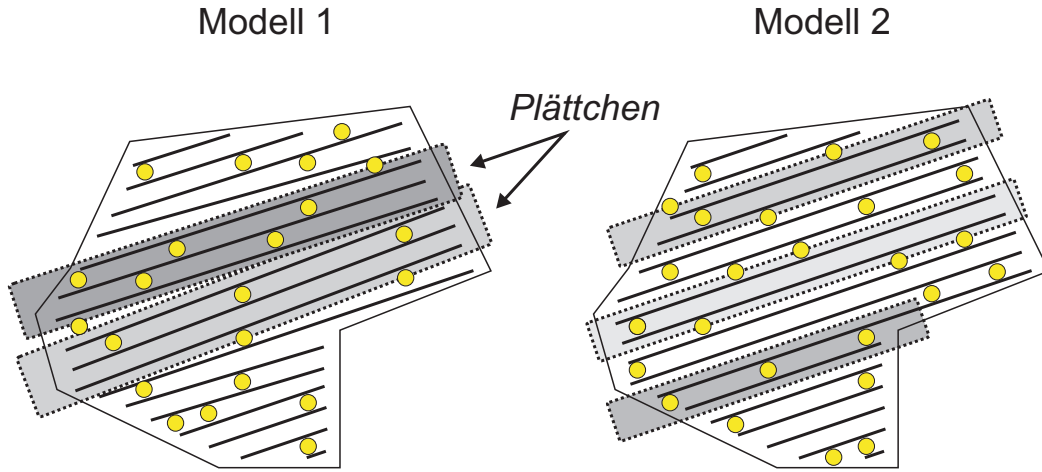


Abbildung 8.11.: Schematische Darstellung der Mikrostruktur der Modelle 1 (links) und 2 (rechts). Im Vergleich zu Modell 1 (siehe oben) kommt es bei Modell 2 zur Reflexverbreiterung durch unterschiedliche Schichtabstände in c-Richtung, die durch die drei grau hinterlegte Bereiche angedeutet werden sollen. Die jeweiligen Schichten unterscheiden sich im Lithiumgehalt.

das Strukturmodell von $\text{KM}_{\text{geladen}}$ alle drei Modelle für die Beschreibung der Mikrostruktur verwendet (siehe S. 97) und eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt. Die beste Übereinstimmung wird für diese Probe ebenfalls mit Modell 3 erhalten.

In Abbildung 8.12 sind zwei Ausschnitte aus dem gemessenen und dem unter der Annahme von Modell 3 berechneten Diffraktogramm gezeigt. Der erste Ausschnitt zeigt den Bereich, der dem in den Abbildungen 8.5-8.7 gezeigten Bereich $17.7^\circ \leq 2\theta \leq 21.8^\circ$ im *in situ*-Synchrotron Experiment entspricht. Er schließt die Reflexe 107, 018, 110 und 113 ein. Der zweite Bereich zeigt die Reflexe 217, 128 und 300, die bei einem sehr hohen Beugungswinkel liegen und deren Intensitäten im Röntgenbeugungsdiffraktogramm wegen des Atomformfaktors sehr gering sind. In beiden Winkelbereichen ist die Übereinstimmung zwischen gemessenem und unter Annahme von Modell 3 berechnetem Diffraktogramm gut.

Die für kleine x_{Li} in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ beobachtete charakteristische Reflexverbreiterung kann somit mit zwei unterschiedlichen Methoden (Röntgen- und Neutronenbeugung) für zwei auf unterschiedlichen Wegen hergestellten Proben (*in situ* und *ex situ*) mit demselben mikrostrukturellen Modell beschrieben werden.

Hier sei noch vermerkt, dass die für $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ beobachtete Reflexver-

8. Änderung der Mikrostruktur während der Lithium Ein- und Auslagerung

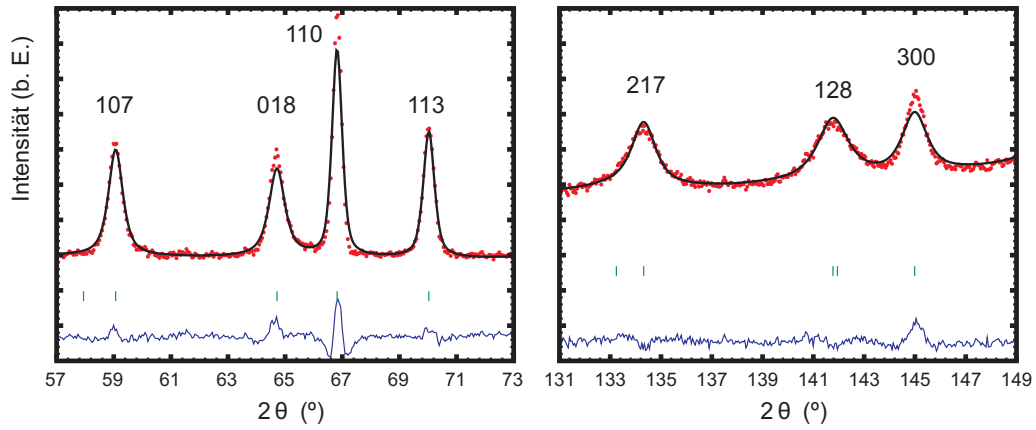


Abbildung 8.12.: Ausschnitte aus dem Neutronenbeugungsdiagramm von $\text{KM}_{\text{geladen}}$ (siehe Kap 7). Für die Rietveldverfeinerung wurde das Mikrostrukturmodell 3 verwendet.

breiterung ebenfalls in einem *in situ*-Experiment beobachtet wurde, bei dem $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ als Kathodenmaterial verwendet wurde. Die beschriebene Mikrostruktur wird demnach möglicherweise für alle Schichtsysteme LiMO_2 mit $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ beobachtet.

9. *In situ*-XRD Untersuchung der Degradation von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

Nachdem die experimentellen Voraussetzungen für die Durchführung von *in situ*-Experimenten geschaffen wurden und das Verhalten von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ im ersten Zyklus untersucht wurde, stellte sich als nächste Herausforderung die Untersuchung des Degradationsverhaltens bei hohen Zyklenzahlen. Mit der Weiterentwicklung der *in situ*-Zelle der dritten Generation gelangen Untersuchungen bis hin zu Zyklenzahlen von ≈ 150 . Damit konnten erstmals strukturelle Detailanalysen in einem Kathodenzustand vorgenommen werden, in dem bereits Kapazitätsverluste aufgetreten waren. Dabei gibt es verschiedene Szenarien für die Degradation des Kathodenmaterials, die durch die *in situ*-Experimente unterschieden werden können:

- Strukturelle Veränderungen im Kathodenmaterial
- Amorphisierung des Kathodenmaterials
- Änderung des Ein- und Auslagerungsmechanismus
- Entstehung von inaktiven Bereichen (die Reflexpositionen verändern sich nicht mehr)
- Bildung neuer passiver Phasen.

9.1. Durchführung

Das in den vorhergehenden Kapiteln ausführlich charakterisierte Kathodenmaterial $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ wurde für die *in situ*-Experimente bei hohen Zyklenzahlen verwendet. Dazu wurden zunächst Diffraktogramme während des ersten Zyklus der Zelle gemessen. Danach wurde die Zelle aus dem Messaufbau herausgenommen, *ex situ*

9. *In situ*-XRD Untersuchung der Degradation von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

durch ausgiebiges Zyklieren ermüdet und wiederum in den Messaufbau eingebaut. In diesem ermüdeten Stadium wurden dann Diffraktogramme während dem Laden und Entladen der Zelle gemessen. Dieser Vorgang wurde wiederholt, so dass insgesamt drei verschiedene Kathodenzustände untersucht werden konnten.

Die Experimente wurden mit der dritten Generation der *in situ*-Zelle am Messgerät B2 des Hasylab mit einer Wellenlänge von $\lambda = 0.5006 \text{ \AA}$ durchgeführt. Die Zelle wurde zwischen 2.7 V und 4.2 V galvanostatisch zyklisiert.

9.2. Ergebnisse

Die Lade- und Entladekapazitäten von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ in der *in situ*-Zelle in Abhängigkeit von der Zyklenzahl sind in Abbildung 9.1 gezeigt. Die drei unterschiedlichen Degradationsstufen sind dabei eingezeichnet, es handelt sich um den ersten Zyklus, die Zyklen 53-56 und die Zyklen 138-140. Die Zyklierrate während der *in situ*-Experimente betrug C/5. Die spezifische Kapazität verringert sich in den drei untersuchten Degradationsstufen von anfänglich 161 mAh/g (1. Entladung) auf 142 mAh/g (54. Entladung) und schließlich auf 124 mAh/g (139. Entladung).

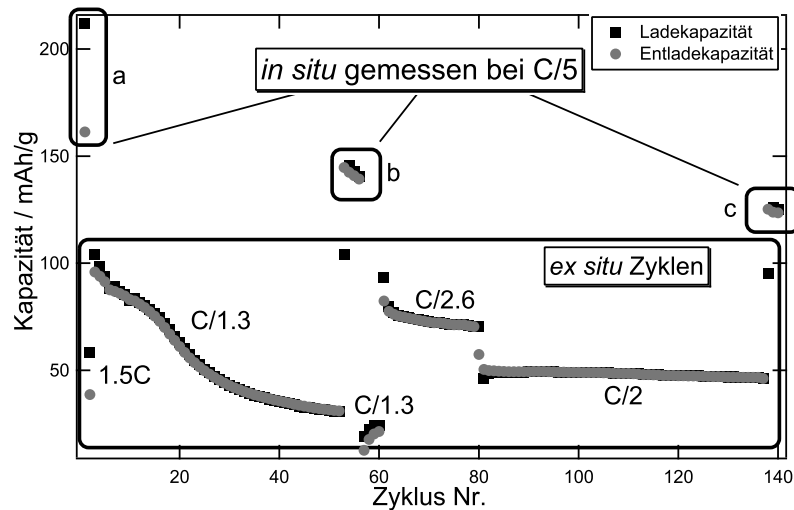


Abbildung 9.1.: Die spezifische Kapazität der *in situ*-Zelle in Abhängigkeit von der Zyklenzahl.

Zwischen den mittels *in situ* Diffraktion gemessenen Zyklen wurde die Zelle *ex situ* zyklisiert, um das Kathodenmaterial zu ermüden. Während dieser Zyklen wurde die

Zyklierrate erhöht, damit eine hohe Zyklenzahl in einer vertretbaren Zeit erreicht werden konnte. Durch diese Erhöhung nahm die Kapazität der Zelle jedoch deutlich ab, so dass die Zyklierrate mehrmals herabgesetzt wurde. Die einzelnen eingestellten Raten sind in der Abbildung vermerkt.

In Abbildung 9.2 sind die während der Zyklen 1, 54 und 139 gemessenen Diffraktogramme dargestellt. In jeder dieser Auftragungen wird die Zelle von unten nach oben zunächst geladen und danach entladen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist hierbei wiederum lediglich ein aussagekräftiger Ausschnitt aus den gemessenen Diffraktogrammen gezeigt ($18^\circ \leq 2\theta \leq 22^\circ$).

Während der Ladung und der Entladung der Zelle verändern sich die Beugungswinkel 2θ der Reflexe wie bereits in Kapitel 6 beschrieben. Die senkrechten gestrichelten Linien in Abbildung 9.2 geben dabei den Bereich an, in dem der 2θ -Winkel während des ersten Zyklus variiert. Dieser Bereich wird für die Zyklen 54 und 139 geringfügig schmaler, was auf eine geringere Änderung der Gitterparameter während dieser Zyklen hindeutet. Durch Rietveld-Analyse wurde die Veränderungen der Gitterparameter anhand der gemessenen Diffraktogramme genauer untersucht, was später beschrieben ist.

9.2.1. Auswertung der Lade- und Entladekurven

In Abbildung 9.3 sind die Lade- und Entladekurven der *in situ*-Zelle für die Zyklen 1, 54 und 139 dargestellt. Die Symbole zeigen dabei jeweils die Punkte an, bei denen mit der Messung eines Diffraktogramms begonnen wurde. Der Bereich zwischen zwei Punkten entspricht der Belichtungszeit des Detektors für ein Diffraktogramm. Aus diesem Grund kann einem gemessenen Diffraktogramm bzw. den daraus bestimmten Gitterparametern kein *diskreter* Wert für die Kapazität zugeordnet werden. Die ermittelten Gitterparameter beziehen sich auf einen Konzentrationsbereich $x_{\text{Li}} \pm \Delta x_{\text{Li}}$ in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, wobei Δx_{Li} von der Messzeit abhängig ist. Aus den Lade- und Entladekurven ist die bereits oben erwähnte Verminderung der Entladekapazität zu erkennen.

In Abbildung 9.4 sind die differentiellen Kapazitäten für die betrachteten Zyklen gezeigt. Die Zelle wurde hierbei unter galvanostatischen Bedingungen zyklisiert und Messpunkte wurden bei der Erfüllung von zwei Kriterien aufgezeichnet: Entwe-

9. *In situ*-XRD Untersuchung der Degradation von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

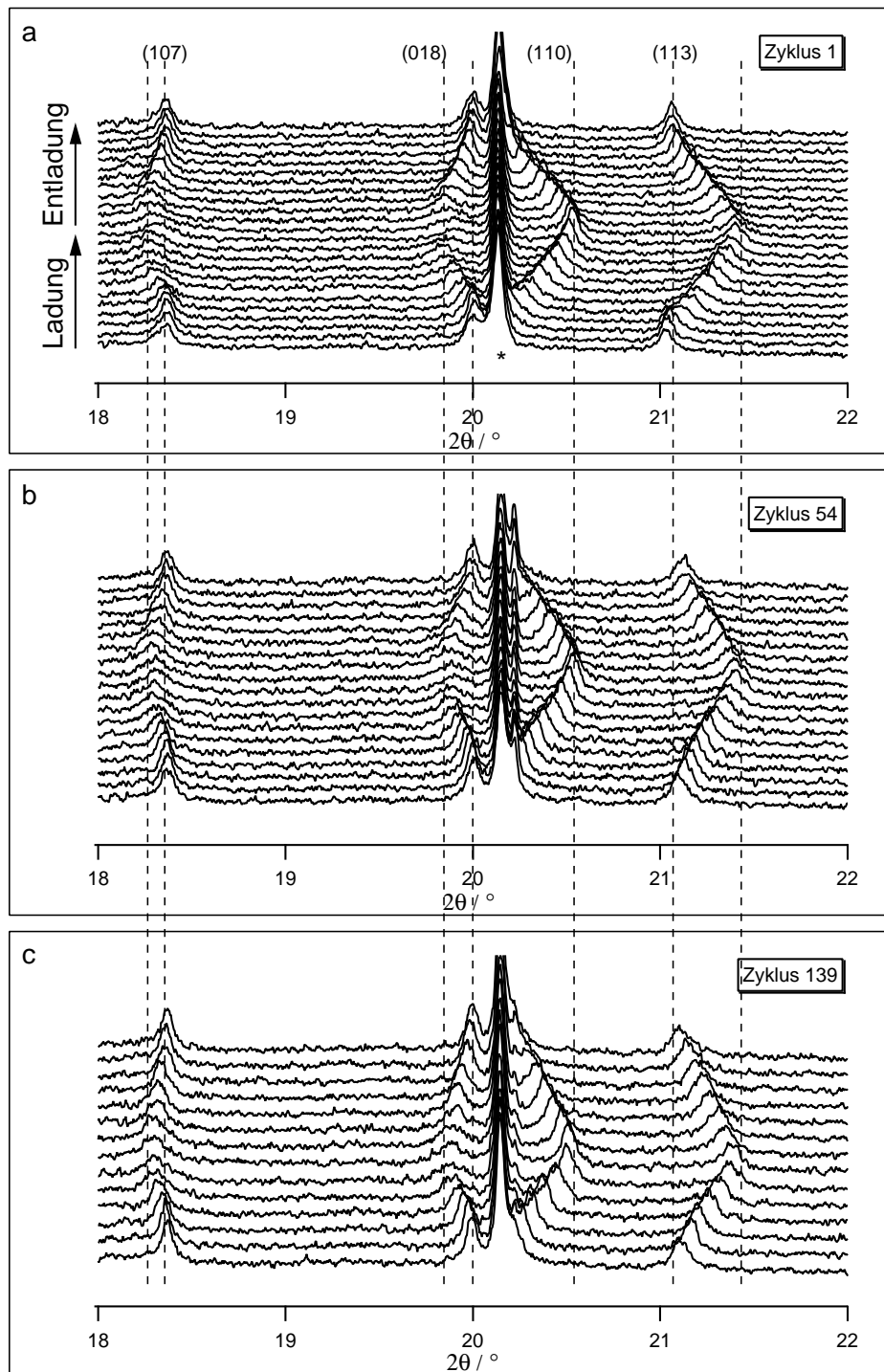


Abbildung 9.2.: Während der Zyklen 1, 54 und 139 der *in situ*-Zelle mit $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ als Kathodenmaterial gemessene Diffraktogramme. Die Reflexe 107, 018, 110 und 113 sind indiziert; bei dem mit * markierten Reflex handelt es sich um den Aluminium 220 Reflex.

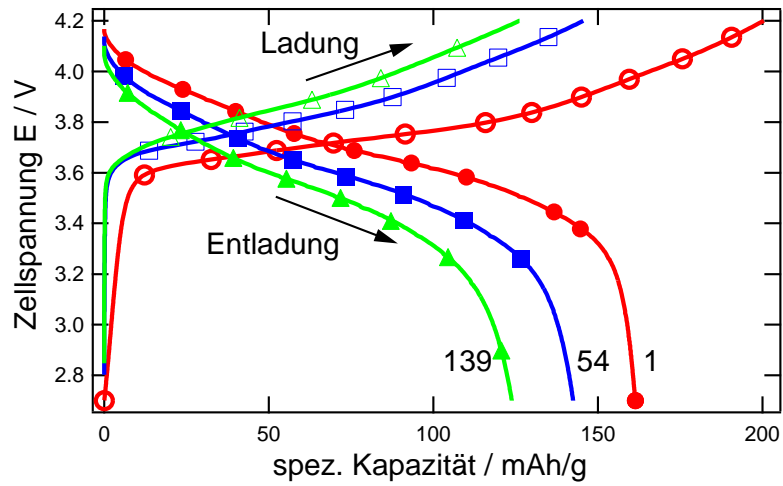


Abbildung 9.3.: Lade- und Entladekurven der mittels in situ Diffraction gemessenen Zyklen 1, 54 und 139.

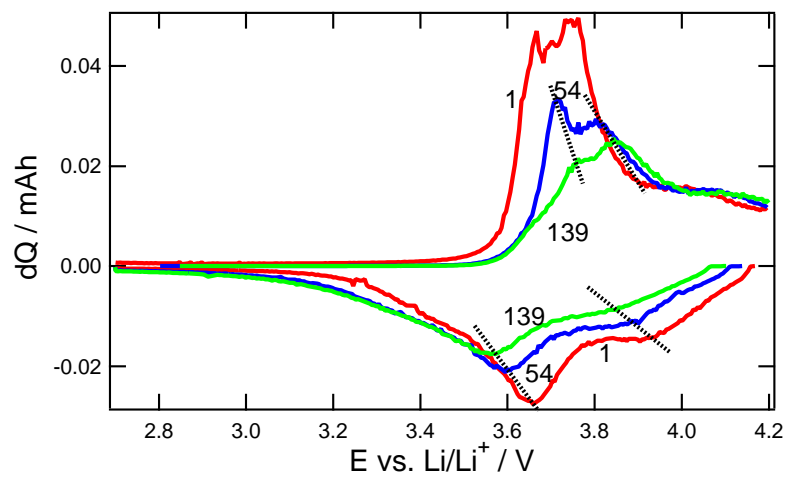


Abbildung 9.4.: Differentielle Kapazitäten der in Abbildung 9.3 gezeigten Lade- und Entladekurven. Die Abnahme und die Verschiebung der oxidativen und reduktiven Maxima ist durch die gepunkteten Linien angedeutet.

9. *In situ*-XRD Untersuchung der Degradation von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

der nachdem sich das Potential E um einen vorgegebenen Betrag verändert hatte ($dE = 5 \text{ mV}$) oder nach einem bestimmten Zeitintervall ($dt = 300 \text{ s}$). Das zweiten Kriterium wird verwendet, um Datenpunkte auch für den Fall aufzuzeichnen, dass sich das Potential nur geringfügig ändert, beispielsweise auf einem Potentialplateau. Solange also das erste Kriterium erfüllt wird, was über einen weiten Bereich der Fall ist, kann die geflossene Ladung dQ , welche in Abbildung 9.4 als Funktion des Potentials E dargestellt ist, einem Potentialschritt zugeordnet werden. Wird jedoch das zweite Kriterium erfüllt, ist diese Zuordnung nicht eindeutig, was lediglich für das oxidative Maximum im ersten Zyklus bei $E \approx 3.7 \text{ V}$ gilt (siehe auch Fußnote 4, Seite 74).

Drei oxidative Maxima sind in Abbildung 9.4 bei einem Potential von circa 3.7 V, 3.8 V und 4.1 V zu erkennen, wobei das dritte deutlich breiter ist als die ersten beiden. Mit steigender Zyklenzahl nimmt die Fläche unter den Maxima, speziell für das erste, ab und die Maxima verschieben sich zu höheren Spannungen. Gleichzeitig nimmt die Fläche unter den reduktiven Maxima ab und sie verschieben sich zu kleineren Spannungen. Dieses Verhalten deutet auf einen Anstieg der Polarisation der Zelle hin, hervorgerufen durch einen Anstieg des Innenwiderstands der Zelle.

9.2.2. Auswertung der Diffraktogramme

Die Gitterparameter a und c wurden mittels der Rietveld-Methode anhand der gemessenen Diffraktogramme verfeinert und ihr Verlauf, sowie der des Volumens der Einheitszelle, ist als Funktion der Lade- bzw. Entladekapazität für die verschiedenen Degradationsstadien in Abbildung 9.5 dargestellt. Da zwischen den Zyklen keine Relaxationsperiode eingeschoben wurde, konnten die Gitterparameter nicht immer genau im ent- bzw. geladenen Zustand bestimmt werden.

Zu Beginn der ersten Ladung kommt es zu der bereits beschriebenen Phasenumwandlung zwischen den beiden Phasen H1 und H2 (siehe Kap. 6.1 und 6.2). Die beiden Phasen sind isostrukturell ($R\bar{3}m$), unterscheiden sich jedoch in den Gitterparametern. Das zweiphasige Verhalten ist in diesem Experiment deutlich an der Entwicklung des 1 1 3 Reflexes in Abbildung 9.2 zu erkennen. Die Gitterparameter von Phase H1 wurden für das erste Diffraktogramm verfeinert und dann für das zweite und dritte Diffraktogramm festgehalten. Im dritten Diffraktogramm wurde Phase H2 in die Verfeinerung eingeschlossen und ist im vierten Diffraktogramm

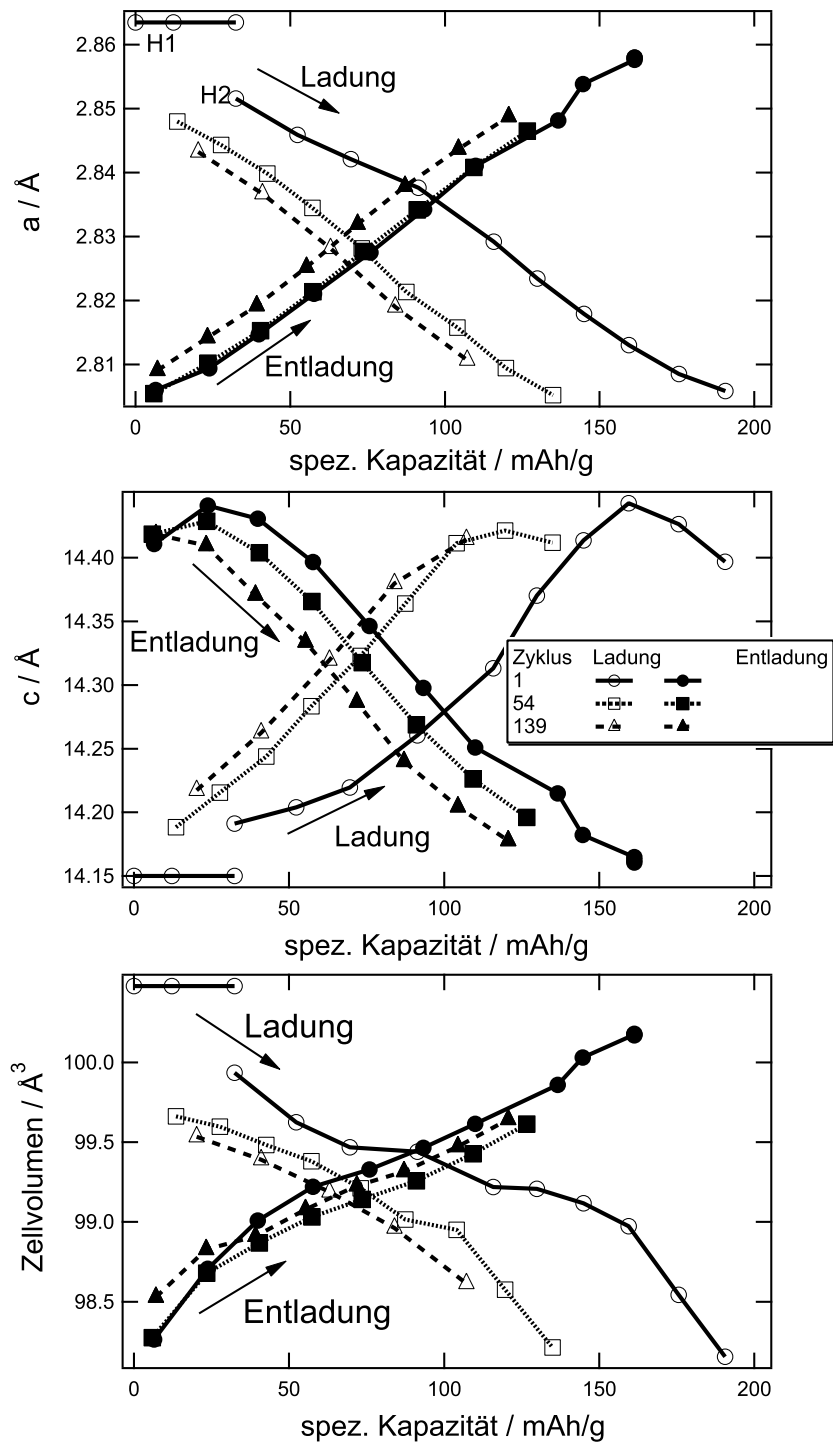


Abbildung 9.5.: Durch Rietveldverfeinerung ermittelte Gitterparameter a (oben), c (Mitte) und das Zellvolumen V (unten) als Funktion der Lade- und Entladekapazitäten.

9. *In situ*-XRD Untersuchung der Degradation von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

die dominierende Phase. An diesem Punkt, bei $x_{\text{Li}} \approx 0.8$, ist das Verhältnis von H1:H2 bereits kleiner als 0.2:0.8. Ab dem vierten Diffraktogramm wurde Phase H2 als einzige $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -Phase verfeinert. Von diesem Punkt an kommt es zu keinen weiteren Phasenumwandlung, weder im ersten noch in sämtlichen weiteren untersuchten Zyklen.

Die Veränderung der Gitterparameter für die erste Ladung unterscheidet sich deutlich von der in den folgenden Zyklen. Dies liegt unter anderem daran, dass bei der ersten Ladung ein Teil der geflossenen Ladung für Konditionierungsprozesse verbraucht wird, wodurch es zu einem Beitrag zum irreversiblen Kapazitätsverlust kommt.

Wird Lithium während der Ladung aus der Schichtstruktur $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ausgelagert, so kommt es wegen der stärker werdenden Coulombschen Abstoßung zwischen den Sauerstoffschichten zu einer Vergrößerung des Gitterparameters c . Die Expansion erreicht ein Maximum bei x_{Li} von ungefähr 0.4. Bei der weiteren Lithiumauslagerung kommt es zu einer Kontraktion entlang der c -Richtung. Dieses Verhalten ist im ersten Zyklus am ausgeprägtesten, hierbei zeigt der Gitterparameter c ein Maximum bei einer Ladekapazität von circa 160 mAh/g (Abb. 9.5b). Im 54. Zyklus ist dieses Maximum zu einer kleineren Ladekapazität von 120 mAh/g verschoben und im letzten gemessenen Zyklus 139 kommt es nicht mehr zur Kontraktion entlang der c -Achse. Die maximale Ausdehnung des Gitterparameters ist im ersten Zyklus außerdem größer als in den darauf folgenden. Das Verhalten während der untersuchten Entladungen ist umgekehrt: Während der Gitterparameter c bei der ersten Entladung zunächst größer wird, ein Maximum erreicht und dann wieder kleiner wird, ist dieses Maximum weniger ausgeprägt für den 54. Zyklus und im 139. Zyklus nicht mehr vorhanden. Im ersten Zyklus wird hier ebenfalls die größte maximale Ausdehnung erreicht.

Das Maximum des Gitterparameters c kann einem bestimmten Lithiumgehalt $x_{\text{Li}} \approx 0.4$ in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ zugeordnet werden und ist demnach ein Maß für das in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ verbleibende Lithium. Ist die Kontraktion nach dem Maximum kleiner oder wird sie gar nicht mehr beobachtet, dann bedeutet das, dass die Menge des in der Struktur verbleibenden Lithiums größer wird. Ein weiteres Maß für das in der Struktur verbleibende Lithium ist das Zellvolumen. Dieses erreicht für die erste sowie die 54. Ladung in etwa denselben Wert ($V_{\text{Ende 1. Ladung}} \approx V_{\text{Ende 54. Ladung}} =$

98.2 \AA^3), wohingegen bei der 139. Ladung lediglich das Volumen $V_{\text{Ende 139. Ladung}} = 98.6 \text{ \AA}^3$ erreicht wird.

Wenn es demnach mit steigender Zyklenzahl, ohne eine detektierbare Änderung der Struktur von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ oder des Interkalationsmechanismus, zu einer Verminderung des bei einer Ladung bis 4.2 V ausgelagerten Lithiums kommt, so ist dies wahrscheinlich auf die Bildung von Grenzflächenschichten zurückzuführen. An diesen kommt es zu einem Potentialabfall, so dass das Potential am Volumenmaterial $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ herabgesetzt wird. Wenn also bei der vorgegebenen Ladeschlussspannung von 4.2 V aufgrund der wachsenden Grenzflächenschichten ein unterschiedliches Potential an $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ anliegt, dann folgt daraus, dass das am Ende der Ladung in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ verbleibende Lithium x_{Li} kleiner wird. Die gebildeten Grenzflächen scheinen nach 54 Zyklen nicht so ausgeprägt zu sein, wie nach 139 Zyklen, da sich die Zellvolumina am Ende einer Ladung erst bei so hoher Zyklenzahl signifikant unterscheiden. Wenn Grenzflächenschichten die Ursache für die Kapazitätsverminderung sind, so lässt sich die Veränderung der Entwicklung der Gitterparameter während der Ladung folgendermaßen zusammenfassen: An den gebildeten Grenzflächenschichten kommt es zu einem Potentialabfall \Rightarrow das effektive Potential an $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ist geringer \Rightarrow es wird weniger Lithium extrahiert bzw. die Menge des im geladenen Zustand in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ verbleibenden Lithiums steigt.

Das bei der ersten Entladung erreichte Zellvolumen ($V_{\text{Ende 1. Entladung}} = 100.2 \text{ \AA}^3$) wird nach den späteren Entladungen nicht mehr erreicht. Das bedeutet, dass bereits bei der 54. Entladung Lithium nur noch bis zu einem geringeren Wert $x_{\text{Li}} < 1$ in die Struktur wieder eingelagert werden kann. Diese Schlussfolgerung gilt aber nur, wenn das Zellvolumen lediglich vom Lithiumgehalt abhängig ist, es also zu keinen strukturellen Änderungen, beispielsweise bei der Kationenverteilung, kommt.

Die Bildung bzw. das Wachstum von Grenzflächenschichten kann durch impedanzspektroskopische Messungen bestätigt werden. In Abbildung 9.6 ist das Impedanzspektrum einer Swagelok-Zelle (2-Elektroden Anordnung) mit $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ und Lithium als Kathode bzw. Anode in verschiedenen Degradationsstadien gezeigt. Die Unterschiede in den Spektren im niederfrequenten Bereich (bei hohen Werten von Z') können hierbei auf Veränderungen des Widerstandes für den Übertritt von Lithiumionen aus der Oberflächenschicht in das Volumenmaterial hindeu-

9. *In situ*-XRD Untersuchung der Degradation von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

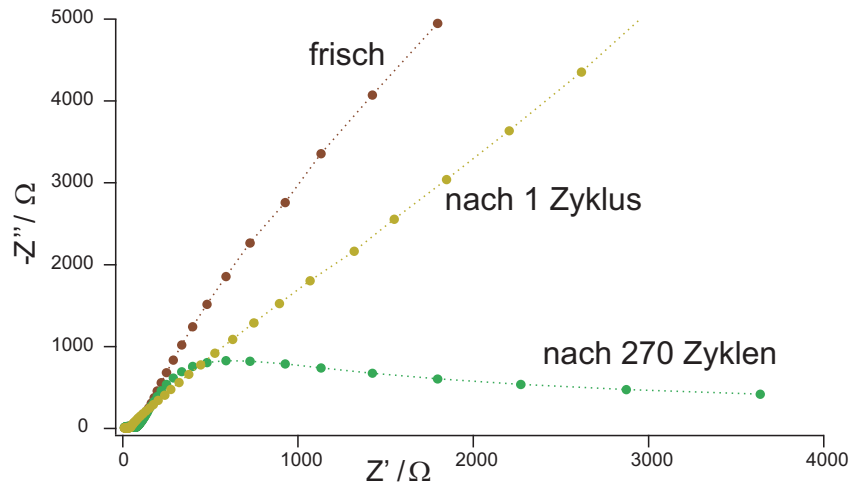


Abbildung 9.6.: Nyquist-Plot von Impedanzspektren einer Swagelok-Zelle mit $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ als Kathodenmaterial und metallischem Lithium als Anode. Es ist das Spektrum der frisch zusammengebauten Zelle, der Zelle nach einem und nach 270 Zyklen gezeigt. Die Spektren wurden im Frequenzbereich 10 kHz (kleines Z') bis 0.5 mHz (großes Z') gemessen.

ten [125], d.h. auf eine Veränderung dieser Grenzfläche. Diese Veränderung führt zu einem Anstieg des Innenwiderstands der Zelle und kann auch die oben beschriebene, mit steigender Zyklenzahl zunehmende Polarisierung der *in situ*-Zelle erklären. Eine Veränderung der Grenzfläche zwischen dem als Anode verwendeten Lithium und dem Elektrolyten kann in diesem Fall jedoch ebenfalls einen Einfluss auf die Impedanzspektren haben, da die Messungen in einer 2-Elektroden Anordnung durchgeführt wurden.

9.3. Schlussfolgerungen aus den *in situ*-Untersuchungen bei hohen Zyklenzahlen

Durch die Messung und Auswertung von Diffraktogrammen während der ersten, der 54. und der 139. Ein- und Auslagerung von Lithium in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ konnte eindeutig gezeigt werden, dass es bis zu dieser Zyklenzahl weder zu einer Phasenumwandlung¹ oder zu einer Amorphisierung des Kathodenmaterials noch zu einer Änderung des Interkalationsmechanismus kommt. Strukturelle Veränderungen im

¹Mit Ausnahme der Phasenumwandlung zu Beginn der ersten Ladung (Konditionierung), siehe Kapitel 6.1 und 6.2

9.3. Schlussfolgerungen aus den *in situ*-Untersuchungen bei hohen Zyklenzahlen

Volumenmaterial oder makroskopisch repräsentative Defekte sind demnach nicht für die Degradation des Kathodenmaterials $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ hauptverantwortlich, zumindest nicht bis zu der untersuchten Zyklenzahl.

Die Abnahme der Entladekapazität ist vermutlich durch die Bildung bzw. das Wachstum von Grenzflächenschichten erklärbar, was im Einklang mit impedanzspektroskopischen Messungen ist. Durch diese Grenzflächenschichten wird bei der Ladung mit steigender Zyklenzahl weniger Lithium ausgelagert, sodass bei der darauf folgenden Entladung weniger Lithium eingelagert werden kann und die Kapazität sinkt. Der Lithiumgehalt, bis zu dem Lithium bei der Entladung wieder eingelagert werden kann, sinkt ebenfalls mit steigender Zyklenzahl. Dieser zweite Effekt, der bereits ab der 54. Entladung zu beobachten ist, verringert zusätzlich die Entladekapazität.

9. *In situ*-XRD Untersuchung der Degradation von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$

Teil IV.

Zusammenfassung und Ausblick

Zusammenfassung

Diese Arbeit steht im Kontext der strukturellen Charakterisierung der Oxide mit Schichtstruktur mit der Summenformel $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, die als Kathodenmaterialien in Lithiumionen-Batterien eingesetzt werden. Neben der Optimierung der Synthesebedingungen dieser Materialien in Hinblick auf die elektrochemischen Eigenschaften und der strukturellen Untersuchung im frisch synthetisierten Zustand, ist es von entscheidender Bedeutung, die Veränderungen des Elektrodenmaterials im Betrieb zu untersuchen. Mit Röntgenpulverbeugungs-Experimenten können Informationen über eine Verbindung, wie die Gitterparameter, die Atompositionen, die Kristallinität einer Probe und deren Mikrostruktur, erlangt werden. Durch die Ausweitung dieser Technik auf die Untersuchung der Komponenten einer Lithiumionen-Batterie, während diese zyklisiert wird, wurden die genannten Eigenschaften in Abhängigkeit vom Ladestand und von der Zyklenzahl bestimmt.

Im ersten der beiden Hauptteile dieser Arbeit wird auf die Entwicklung eines experimentellen Aufbaus für *in situ*-Strukturuntersuchungen mit Synchrotronstrahlung eingegangen. Drei Generationen von *in situ*-Zelle wurden entwickelt und die sukzessive Optimierung des Aufbaus ist beschrieben, wobei folgende Aspekte im Mittelpunkt der Verbesserungen standen: Qualität der gemessenen Diffraktogramme, Dichtigkeit und damit Langzeitstabilität der Zelle, um Experimente bei hohen Zyklenzahlen durchführen zu können, und eine Vereinfachung der Handhabung, um das Zusammenbauen im Handschuhkasten zu erleichtern und die Reproduzierbarkeit der Experimente zu erhöhen.

Mit *in situ*-Zellen der zweiten Generation konnten bereits hochwertige Diffraktogramme gemessen werden. Dies wurde in einem ersten Experiment an dem elektrochemisch sehr gut charakterisierten Kathodenmaterial LiMn_2O_4 demonstriert. Mit der *in situ*-Zelle konnte nicht nur das elektrochemische Verhalten bestätigt werden, sondern auch weitere Details der zugrunde liegenden Interkalationsreaktion aufgeklärt werden. Demnach erfolgt die Lithium Aus- und Einlagerung im 4 V Bereich

Zusammenfassung

über zwei 2-Phasengebiete. Für alle bei der Ladung und der Entladung gemessenen Diffraktogramme konnte dabei das entsprechende Strukturmodell an die *in situ*-gemessenen Diffraktogramme angepasst werden, was für die Richtigkeit des Strukturmodells, aber auch für die Qualität der gemessenen Diffraktogramme spricht. Die danach folgende Entwicklung einer dritten Generation von *in situ*-Zellen war motiviert durch die Notwendigkeit einer verbesserten Zyklenstabilität der Zelle, um auch Degradationsphänomene untersuchen zu können. Zellen der zweiten Generation konnten bis max. sieben Mal geladen und entladen werden. Anschließend deuteten Veränderungen an der Zelle auf Undichtigkeiten hin, so dass die beobachteten Eigenschaftsänderungen nicht mehr interpretiert werden konnten. Zellen der dritten Generation lieferten bis ca. 150 Zyklen zuverlässige Messdaten.

Im zweiten Hauptteil dieser Arbeit sind zunächst die durchgeführten strukturellen Untersuchungen an $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ beschrieben. $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Proben wurden mit verschiedenen Stöchiometrien synthetisiert und mittels Röntgenbeugung charakterisiert. Dabei ist die Anzahl von Nickelionen auf der Lithium-Lage $\text{Ni}_{\text{Li}} < 3\%$ für einen Kobaltgehalt von $y \geq 0.2$. Bei der elektrochemischen Charakterisierung zeigt eine Zelle mit $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ als Kathodenmaterial nach 180 Zyklen eine Kapazität von 90 % der Kapazität im ersten Zyklus, wenn diese bis 4.1 V geladen wird. Der Kapazitätsverlust ist dahingegen wesentlich höher (31 % Restkapazität nach 180 Zyklen), wenn sie bis 4.3 V geladen wird.

Bei der ersten Ladung einer *in situ*-Zelle mit $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ als Kathodenmaterial zeigt die Auswertung der Diffraktogramme die Koexistenz von zwei $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$ Phasen mit unterschiedlichen Gitterparametern. Beide Phasen kristallisieren in derselben Raumgruppe ($R\bar{3}m$) und der Phasenanteil der ersten Phase nimmt bei der Ladung ab, während der der zweiten ansteigt, bis bei $x \approx 0.5$ lediglich die zweite Phase vorhanden ist. Der Unterschied im Zellvolumen ist bis zu diesem Punkt lediglich $\Delta V_{x=0.5} \approx 1\%$. Wird mehr Lithium ausgelagert, so ändert sich das Zellvolumen drastisch, und für $x \rightarrow 0$ in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ist es um annähernd sieben Prozent kleiner als für $x = 1$. Weiterhin wird bei diesem geringen Lithium-Gehalt eine Veränderung der Mikrostruktur festgestellt, die sich in einer pathologischen Änderung der Halbwertsbreiten bestimmter Reflexklassen äußert. Für die Rietveld-Verfeinerung der Struktur werden zwei Modelle vorgestellt, mit denen diese Mikrostruktur beschrieben werden kann. Die Verkleinerung des Zellvolumens sowie die Veränderung der Mikrostruktur, wenn der Lithiumgehalt $x \rightarrow 0$

geht, sind mögliche Erklärungen für die oben beschriebene Beobachtung, dass der Kapazitätsverlust stärker ist, wenn bis zu einer höheren Spannung geladen wird, also wenn mehr Lithium ausgelagert wird.

Durch die simultane Auswertung von Röntgen- und Neutronenbeugungsdiagrammen wird die Struktur von $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ im frisch synthetisierten, im geladenen und im Zustand nach einem Zyklus genauer untersucht. Für das frisch synthetisierte Material zeigt sich, dass nur Nickel – aber kein Kobalt – zu einem geringen Teil die Lithiumlage besetzt. Außerdem gibt es Hinweise für die Besetzung der Übergangsmetall-Lage mit Lithium. Die durch die Auswertung der Diffraktogramme bestimmten Werte für die Besetzung der Lithium-Lage mit Lithium stimmen gut mit denen der elektrochemischen Untersuchung überein, was den Rückschluss zulässt, dass sich die Anzahl der Nickelionen auf der Lithium-Lage im geladenen Zustand und nach einem Zyklus im Vergleich zur nicht zyklisierten Probe nicht signifikant ändert. Die beiden aus den Synchrotron-Messungen abgeleiteten Mikrostrukturmodelle können auch die Neutronenbeugungsdiagramme im geladenen Zustand beschreiben.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit ist die *in situ*-Untersuchung des Kathodenmaterials $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ in verschiedenen Degradationsstadien beschrieben. Mittels Rietveld-Verfeinerung der Struktur wurde die Veränderung der Gitterparameter bei verschiedenen Zyklenzahlen untersucht. Das Verhalten einer festen Lösung bleibt demnach, bis auf das zweiphasige Verhalten bei der ersten Ladung, erhalten und es werden keine weiteren Phasenumwandlungen beobachtet. Was ebenso ausgeschlossen werden kann, ist eine signifikante Amorphisierung des Kathodenmaterials oder dass ein Anteil des Kathodenmaterials elektrochemisch inaktiv wird. Die Verminderung der spezifischen Ladung bis zu den untersuchten Zyklen ist wahrscheinlich auf das Anwachsen oder die Neubildung von Grenzflächenschichten zurückzuführen. Diese können sowohl den Anstieg der Polarisierung der *in situ*-Zelle, die Abhängigkeit der Kapazität von Ladestrom sowie die in der Impedanzspektroskopie beobachtete Hemmung der Diffusion erklären.

Ausblick

Der *in situ*-Aufbau in Hamburg steht für Nutzer, die einen Messzeitantrag stellen, zur Verfügung und wurde bereits von mehreren internationalen Gruppen benutzt. Dadurch ist ein breites Spektrum an Untersuchungen möglich. Eine sinnvolle Weiterentwicklung am Aufbau ist es, den Probenhalter neu zu konzipieren, so dass mehr als zwei Zellen abwechselnd untersucht werden können und ein Wechseln der Zellen ohne sie abzuklemmen, möglich ist.

Durch das in den letzten Jahren stark gestiegene Interesse der Industrie an Kathodenmaterialien, bei denen zusätzlich zu Nickel und Kobalt Mangan auf der 3d-Übergangsmetall-Lage vorhanden ist, erscheint eine Ausweitung der Experimente auf diese Klasse von Schichtoxiden als sinnvoll. Die Synthese sowie erste *in situ*-Experimente mit dem Kathodenmaterial $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ wurden bereits durchgeführt. Eine systematische Untersuchung verschiedener Stöchiometrien soll sich anschließen. Aus dieser Gruppe von Verbindungen ist außerdem $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ interessant, bei dem vollständig auf Kobalt verzichtet wird. Mit diesem Kathodenmaterial wird eine hohe reversible Kapazität erreicht, wobei es wegen der hohen Kationenunordnung eine schlechte Raten-Leistungsfähigkeit aufweist. Diese kann jedoch durch eine optimierte Synthese stark verbessert werden [126].

Um zusätzliche Informationen über die Anordnung der Kationen in $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ zu erlangen, sollten Experimente mit NMR-Spektroskopie angestrebt werden. Diese könnten unter anderem zur Klärung der Frage beitragen, ob Lithium auf der 3d-Übergangsmetall-Lage vorhanden ist, und ob dieses bei der Ladung ebenfalls elektrochemisch extrahiert werden kann.

Die für $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ für $x \rightarrow 0$ diskutierten Mikrostrukturmodelle sollten durch Transmissionselektronenmikroskopie überprüft werden. Die Untersuchung der Mikrostruktur sollten außerdem auf andere interessante Schichtoxide LiMO_2 mit $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$ ausgeweitet werden.

Ausblick

Da die Grenzflächen einen entscheidenden Einfluss auf die Degradation von Lithiumionen-Batterien zu haben scheinen, sollten systematische Untersuchungen der Veränderung der Grenzflächen für unterschiedliche Materialkombinationen durchgeführt werden. Hierbei ist die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Elektrodenmaterialien und dem Elektrolyten, sowie der Einfluss der Ladeschluss-Spannung besonders interessant.

Anhang

Anisotrope Mikrostrukturparameter

Die in der Einleitung geschriebenen Gleichungen (1.7) und (1.8) für die Abhängigkeit der Halbwertsbreiten vom Beugungswinkel berücksichtigen lediglich den Fall isotroper Reflexverbreiterungen. Für den anisotropen Fall werden die Gleichungen folgendermaßen modifiziert [34]:

$$H_G^2 = (U + (1 - \xi)^2 D_{ST}^2(\alpha_D)) \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{P}{\cos^2 \theta}$$

und

$$H_L = (X + \xi D_{ST}(\alpha_D)) \tan \theta + \frac{Y + F(\alpha_Z)}{\cos \theta} + Z.$$

In diesen beiden Gleichungen sind U , $D_{ST}(\alpha_D)$ und X die Parameter, die sich auf mechanische Dehnungen beziehen, und Y , P und $F(\alpha_Z)$ die, welche die Teilchengrößeneffekte berücksichtigen. Die Funktionen $D_{ST}(\alpha_D)$ und $F(\alpha_Z)$ sind unterschiedlich, je nach dem welches spezielle Modell für den Einfluss der mechanischen Dehnungen bzw. der Teilchengröße auf die Reflexverbreiterung gewählt wird. Der Parameter ξ ist ein *Mischparameter*, der einen lorentzförmigen Profileinfluss der mechanischen Dehnungen berücksichtigt [35].

In Kapitel 8 werden zwei Modelle vorgestellt, die die anisotrope Reflexverbreiterung beschreiben. In Modell 1 wird die Reflexverbreiterung durch nanoskalige plättchenförmige Teilchen beschrieben. In der verwendeten Software *FullProf* wird dies durch die Wahl von `ISizeModel = 1` erreicht. Die Anisotropie wird durch die Funktion

$$F(\alpha) = SZ \cdot \cos(\alpha)$$

berücksichtigt. Hierbei sind SZ der verfeinerte Parameter (als Maß für den Grad der Anisotropie, also gewissermaßen das Verhältnis von Dicke zu lateraler Ausdeh-

Anhang

nung der Plättchen) und α der Winkel zwischen der Normalen der angenommenen Plättchen (hier $00l$) und dem Beugungsvektor des entsprechenden Reflexes.

Für Modell 2 wird der Gitterparameter c nicht als *scharf*, sondern durch eine Gaussverteilung mit der Varianz σ_c beschrieben. Dies wird durch die Wahl von `IStrainModell=8` in *FullProf* berücksichtigt. Die in diesem Fall verfeinerbaren Parameter sind:

$$\text{STR1} = \sigma_a, \quad \text{STR2} = \sigma_c \quad \text{und} \quad \text{STR3} = C_{ac} \quad (\text{Korrelation von } a \text{ und } c).$$

Hierbei sind σ_a die Varianz der Gaussverteilung für den Gitterparameter a und C_{ac} ein Parameter, der die Korrelation von a und c beschreibt. In dem angenommenen Modell 2 wird lediglich der Parameter σ_c verwendet, die beiden anderen Parameter werden gleich Null gesetzt. Dies bedeutet, dass kein signifikanter Einfluss einer Verteilung des Gitterparameters a auf die Profilform beobachtet wird. Die Berechnung des Einflusses auf die Halbwertsbreite aus den verfeinerten Parametern ist in der Literatur beschrieben [127].

Literaturverzeichnis

- [1] C. Veit, K.-C. Möller und M. Winter. *Primäre und wiederaufladbare Lithium-Batterien*. Skript zum Praktikum Anorganisch-Chemische Technologie, TU Graz (2003).
- [2] M. Winter und R. J. Brodd. *What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?* Chem. Rev., **104** (10) (2004) 4245–4270.
- [3] *World Batteries, The Freedonia Group* (2006), www.freedoniagroup.com.
- [4] K. Xu. *Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries*. Chem. Rev., **104** (2004) 4303–4417.
- [5] P. Arora und Z. Zhang. *Battery Separators*. Chem. Rev., **104** (2004) 4419–4462.
- [6] T. Nagaura und K. Tozawa. Prog. Batt. Solar Cells, **9** (1990) 209–217.
- [7] K. Ozawa. *Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO_2 and carbon electrodes: the LiCoO_2/C system*. Solid State Ionics, **69** (3-4) (1994) 212–221.
- [8] D. Aurbach. *Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li ion batteries*. J. Power Sources, **89** (2000) 206–218.
- [9] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller und P. Dan. *Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries*. J. Electrochem. Soc., **147** (4) (2000) 1274–1279.
- [10] J.-M. Tarascon und M. Armand. *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. Nature, **414** (2001) 359–367.
- [11] J. Cho, Y. J. Kim und B. Park. *Novel LiCoO_2 Cathode Material with Al_2O_3 Coating for a Li Ion Cell*. Chem. Mater., **12** (12) (2000) 3788–3791.

- [12] J. Cho, C.-S. Kim und S.-I. Yoo. *Improvement of Structural Stability of LiCoO_2 Cathode during Electrochemical Cycling by Sol-Gel Coating of SnO_2* . Electrochem. Solid-State Lett., **3** (8) (2000) 362–365.
- [13] J. Cho, Y. J. Kim, T.-J. Kim und B. Park. *Zero-Strain Intercalation Cathode for Rechargeable Li-Ion Cell*. Angew. Chem. Int. Ed., **40** (18) (2001) 3367–3369.
- [14] J. Cho, Y. J. Kim und B. Park. *LiCoO_2 Cathode Material That Does Not Show a Phase Transition from Hexagonal to Monoclinic Phase*. J. Electrochem. Soc. Journal of The Electrochemical Society, **148** (10) (2001) A1110–A1115.
- [15] Z. Chen und J. R. Dahn. *Effect of a ZrO_2 Coating on the Structure and Electrochemistry of Li_xCoO_2 when Cycled to 4.5 V*. Electrochem. Solid-State Lett. Electrochem. Solid-State Lett., **5** (10) (2002) A213–A216.
- [16] Z. Chen und J. R. Dahn. *Studies of LiCoO_2 Coated with Metal Oxides*. Electrochem. Solid-State Lett. Electrochem. Solid-State Lett., **6** (11) (2003) A221–A224.
- [17] T. Ohzuku und Y. Makimura. *Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries*. Chem. Lett., **30** (7) (2001) 642.
- [18] N. Yabuuchi und T. Ohzuku. *Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries*. J. Power Sources, **119-121** (2003) 171–174.
- [19] R. Shannon. *Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides*. Acta Cryst., **A32** (5) (1976) 751–767.
- [20] C. Delmas, C. Fouassier und P. Hagenmuller. *Structural classification and properties of the layered oxides*. Physica, **B99** (1-4) (1980) 81–85.
- [21] H. Rietveld. *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement*. Acta Cryst., **22** (1) (1967) 151–152.
- [22] H. Rietveld. *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. J. Appl. Cryst., **2** (2) (1969) 65–71.

- [23] C. Giacovazzo. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford University Press, Oxford, 1992.
- [24] R. A. Young und D. B. Wiles. *Profile shape functions in Rietveld refinements*. J. Appl. Cryst., **15** (4) (1982) 430–438.
- [25] G. Caglioti, A. Paoletti und F. P. Ricci. *Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction*. Nucl. Instrum. Meth., **3** (1958) 223–228.
- [26] D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louer, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens und B. H. Toby. *Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample*. J. Appl. Cryst., **37** (6) (2004) 911–924.
- [27] R. A. Young und P. Desai. Arch. Nauk. Mater., **10** (1989) 71–90.
- [28] P. Scherrer. *Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen*. Gött. Nachr., **2** (1918) 98–100.
- [29] J. Langford. *A rapid method for analysing the breadths of diffraction and spectral lines using the Voigt function*. J. Appl. Cryst., **11** (1) (1978) 10–14.
- [30] P. Suortti, M. Ahtee und L. Unonius. *Voigt function fit of X-ray and neutron powder diffraction profiles*. J. Appl. Cryst., **12** (4) (1979) 365–369.
- [31] T. H. de Keijser, J. I. Langford, E. J. Mittemeijer und A. B. P. Vogels. *Use of the Voigt function in a single-line method for the analysis of X-ray diffraction line broadening*. J. Appl. Cryst., **15** (3) (1982) 308–314.
- [32] P. Thompson, D. E. Cox und J. B. Hastings. *Rietveld refinement of Debye-Scherrer synchrotron X-ray data from Al_2O_3* . J. Appl. Cryst., **20** (2) (1987) 79–83.
- [33] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër und P. Scardi. *Rietveld refinement guidelines*. J. Appl. Cryst., **32** (1) (1999) 36–50.
- [34] J. Rodríguez-Carvajal. *An Introduction to the Program FullProf (FullProf-Manual)*.

- [35] J. Rodríguez-Carvajal und T. Roisnel. *FullProf.98 and WinPLOTTR: New Windows 95/NT Applications for Diffraction*. Commission For Powder Diffraction, International Union for Crystallography, **Newsletter No. 20** (Summer 1998).
- [36] T. Roisnel und J. Rodríguez-Carvajal. *WinPLOTTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis*. Mater. Sci. Forum, **378-381** (2001) 118–123.
- [37] E. Jansen, W. Schafer und G. Will. *R values in analysis of powder diffraction data using Rietveld refinement*. J. Appl. Cryst., **27 (4)** (1994) 492–496.
- [38] M. Knapp, C. Baehtz, H. Ehrenberg und H. Fuess. *The synchrotron powder diffractometer at beamline B2 at HASYLAB/DESY: status and capabilities*. J. Sync. Rad., **11 (4)** (2004) 328–334.
- [39] M. Knapp, V. Joco, C. Baehtz, H. H. Brecht, A. Berghaeuser, H. Ehrenberg, H. von Seggern und H. Fuess. *Position-sensitive detector system OBI for High Resolution X-Ray Powder Diffraction using on-site readable image plates*. Nucl. Instrum. Meth., **A521 (2-3)** (2004) 565–570.
- [40] www.frm2.tum.de/spodi/, *Homepage des Instruments SPODI am FRM II.*
- [41] R. R. Chianelli, J. C. Scanlon und B. M. L. Rao. *Dynamic X-Ray Diffraction*. J. Electrochem. Soc., **125 (10)** (1978) 1563–1566.
- [42] M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J.-B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier und J.-M. Tarascon. *In situ X-ray diffraction techniques as a powerfull tool to study battery electrode materials*. Electrochim. Acta, **47** (2002) 3137–3149.
- [43] J. R. Dahn und R. R. Haering. *Anomalous bragg peak widths in Ti_xS_2* . Solid State Comm., **40 (3)** (1981) 245–248.
- [44] J. R. Dahn, M. Py und R. R. Haering. *Insitu X-Ray-Diffraction Experiments on Lithium Intercalation Compounds*. Can. J. Phys., **60 (3)** (1982) 307–313.
- [45] T. Gustafsson, J. O. Thomas, R. Koksang und G. C. Farrington. *The polymer battery as an environment for in situ X-ray diffraction studies of solid-state electrochemical processes*. Electrochim. Acta, **37 (9)** (1992) 1639–1643.

- [46] G. G. Amatucci, J.-M. Tarascon und L. C. Klein. *CoO₂, The End Member of the Li_xCoO₂ Solid Solution*. J. Electrochem. Soc., **143** (3) (1996) 1114–1123.
- [47] M. N. Richard, I. Koetschau und J. R. Dahn. *A Cell for In Situ X-Ray Diffraction Based on Coin Cell Hardware and Belcore Plastic Electrode Technology*. J. Electrochem. Soc., **144** (2) (1997) 554–557.
- [48] F. Le Cras, M. Anne, D. Bloch und P. Strobel. *Structural in-situ study of Li intercalation in Li_{1+α}Mn_{2-α}O₄ spinel-type oxides*. Solid State Ionics, **106** (1998) 1–10.
- [49] E. A. Meulenkamp. *An Electrochemical Cell for Simultaneous In Situ X-Ray Diffraction and Optical Measurements*. J. Electrochem. Soc., **145** (8) (1998) 2759–2762.
- [50] E. Levi, M. D. Levi, G. Salitara, D. Aurbach, R. Oesten, U. Heider und L. Heider. *Electrochemical and in-situ XRD characterization of LiNiO₂ and LiCo_{0.2}Ni_{0.8}O₂ electrodes for rechargeable lithium cells*. Solid State Ionics, **126** (1-2) (1999) 97–108.
- [51] Z. Lu und J. R. Dahn. *In Situ and Ex Situ XRD Investigation of Li[Cr_xLi_{1/3-x/3}Mn_{2/3-2x/3}]O₂ (x = 1/3) Cathode Material*. J. Electrochem. Soc., **150** (8) (2003) A1044–A1051.
- [52] S.-T. Myung, S. Komaba, N. Hirotsaki, N. Kumagai, K. Arai, R. Kodama und I. Nakai. *Structural Investigation of Layered L_{1-δ}Mn_xCr_{1-x}O₂ by XANES and In Situ XRD Measurements*. J. Electrochem. Soc., **150** (12) (2003) A1560–A1568.
- [53] G. A. Roberts und K. D. Stewart. *Reflection-mode x-ray powder diffraction cell for in situ studies of electrochemical reactions*. Rev. Sci. Instrum., **75** (5) (2004) 1251–1254.
- [54] T. R. Thurston, N. M. Jisrawi, S. Mukerjee, X. Q. Yang, J. McBreen, M. L. Daroux und X. K. Xing. *Synchrotron x-ray diffraction studies of the structural properties of electrode materials in operating battery cells*. Appl. Phys. Lett., **69** (2) (1996) 194–196.
- [55] S. Mukerjee, T. R. Thurston, N. M. Jisrawi, X. Q. Yang, J. McBreen, M. L. Daroux und X. K. Xing. *Structural Evolution of Li_xMn₂O₄ in Lithium-Ion*

- Battery Cells Measured In Situ Using Synchrotron X-Ray Diffraction Techniques.* J. Electrochem. Soc., **145** (2) (1998) 466–472.
- [56] X. Q. Yang, X. Sun, S. J. Lee, J. McBreen, S. Mukerjee, M. L. Daroux und X. K. Xing. *In Situ Synchrotron X-Ray Diffraction Studies of the Phase Transitions in $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cathode Materials.* Electrochem. Solid-State Lett., **2** (4) (1999) 157–160.
- [57] X. Q. Yang, X. Sun und J. McBreen. *New findings on the phase transitions in $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$: in situ synchrotron X-ray diffraction studies.* Electrochem. Comm., **1** (1999) 227–232.
- [58] M. R. Palacin, F. Le Cras, L. Seguin, M. Anne, Y. Chabre, J. M. Tarascon, G. Amatucci, G. Vaughan und P. Strobel. *In Situ Structural Study of 4V-Range Lithium Extraction/Insertion in Fluorine-Substituted LiMn_2O_4 .* J. Solid State Chem., **144** (2) (1999) 361–371.
- [59] J.-M. Tarascon, G. Vaughan, Y. Chabre, L. Seguin, M. Anne, P. Strobel und G. Amatucci. *In Situ Structural and Electrochemical Study of $\text{Ni}_{1-x}\text{CoO}_2$ Metastable Oxides Prepared by Soft Chemistry.* J. Solid State Chem., **147** (1999) 410–420.
- [60] X. Q. Yang, X. Sun und J. McBreen. *New phases and phase transitions observed in $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ during charge: in situ synchrotron X-ray diffraction studies.* Electrochem. Comm., **2** (2000) 100–103.
- [61] M. Balasubramanian, X. Sun, X. Q. Yang und J. McBreen. *In situ X-ray diffraction and X-ray absorption studies of high-rate lithium-ion batteries.* J. Power Sources, **92** (2001) 1–8.
- [62] Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, X. Q. Yang, X. Sun, Z. F. Ma, J. McBreen und M. Yoshio. *Correlating Capacity Fading and Structural Changes in $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ Spinel Cathode Materials: A Systematic Study on the Effects of Li/Mn Ratio and Oxygen Deficiency.* J. Electrochem. Soc., **148** (7) (2001) A723–A729.
- [63] X. Sun, X. Q. Yang, J. McBreen, Y. Gao, M. V. Yakovleva, X. K. Xing und M. L. Daroux. *New phases and phase transitions observed in over-charged states of LiCoO_2 -based cathode materials.* J. Power Sources, **97–98** (2001) 274–276.

- [64] X. Sun, X. Q. Yang, M. Balasubramanian, J. McBreen, Y. Xia und T. Sakai. *In Situ Investigation of Phase Transitions of $Li_{1+y}Mn_2O_4$ Spinel during Li-Ion Extraction and Insertion*. J. Electrochem. Soc., **149** (7) (2002) A842–A848.
- [65] A. Braun, S. ShROUT, A. C. Folwks, B. A. Osaisai, S. Seifert, E. Granlund und E. J. Cairns. *Electrochemical in situ reaction cell for X-ray scattering, diffraction and spectroscopy*. J. Sync. Rad., **10** (2003) 320–325.
- [66] Z. G. Li, R. L. Harlow, F. Gao, P. Lin, R. Miao und L. Liang. *Crystalline Characterization of an Operational Li-Ion Battery by Synchrotron X-Ray Diffraction*. J. Electrochem. Soc., **150** (9) (2003) A1171–A1175.
- [67] L. Liu, L. Chen, X. Huang, X.-Q. Yang, W.-S. Yoon, H. S. Lee und J. McBreen. *Electrochemical and In Situ Synchrotron XRD Studies on Al_2O_3 -Coated $LiCoO_2$ Cathode Material*. J. Electrochem. Soc., **151** (9) (2004) A1344–A1351.
- [68] M. Holzapfel, P. Strobel, C. Darie, J. Wright, M. Morcrette, E. Chappel und M. Anne. *Effect of iron on delithiation in $Li_xCo_{1-y}Fe_yO_2$. Part 1: in-situ electrochemical and X-ray diffraction study*. J. Mater. Chem., **14** (2004) 94–101.
- [69] W.-S. Yoon, K. Y. Chung, J. McBreen und X.-Q. Yang. *A comparative study on structural changes of $LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ and $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ during first charge using in situ XRD*. Electrochem. Comm., **8** (8) (2006) 1257–1262.
- [70] O. Bergstrom, T. Gustafsson und J. O. Thomas. *An X-ray powder diffraction attachment for in situ studies of ion insertion processes in electrode materials*. J. Appl. Cryst., **31** (1) (1998) 103–105.
- [71] F. Ronci, B. Scrosati, V. R. Albertini und P. Perfetti. *A Novel Approach to In Situ Diffractometry of Intercalation Materials: The EDXD Technique. Preliminary Results on $LiNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$* . Electrochem. Solid-State Lett., **3** (4) (2000) 174–177.
- [72] V. R. Albertini, P. Perfetti, F. Ronci und B. Scrosati. *Structural Changes of Electrode Materials in Electrochemical Cells Observed by in Situ Energy Dispersive X-ray Diffraction (EDXD)*. Chem. Mater., **13** (2) (2001) 450–455.

- [73] V. R. Albertini, P. Perfetti, F. Ronci, P. Reale und B. Scrosati. *In situ studies of electrodic materials in Li-ion cells upon cycling performed by very-high-energy x-ray diffraction*. Appl. Phys. Lett., **79** (1) (2001) 27–29.
- [74] F. Ronci, B. Scrosati, V. R. Albertini und P. Perfetti. *In Situ Energy Dispersive X-ray Diffraction Study of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium Batteries*. J. Phys. Chem. B, **105** (4) (2001) 754–759.
- [75] C. Baehtz, T. Buhrmester, N. N. Bramnik, K. Nikolowski und H. Ehrenberg. *Design and performance of an electrochemical in-situ cell for high resolution full-pattern X-ray powder diffraction*. Solid State Ionics, **176** (17-18) (2005) 1647–1652.
- [76] T. Buhrmester. *Zur Fehlordnung im System $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2+x}\text{O}_{4-\delta}$* . Ph.D. thesis, TU Darmstadt, Darmstadt (2001).
- [77] M. M. Thackeray. *Manganese oxides for lithium batteries*. Prog. Solid St. Chem., **25** (1-2) (1997) 1–71.
- [78] T. Ohzuku, M. Kitagawa und T. Hirai. *Electrochemistry of Manganese Dioxide in Lithium Nonaqueous Cell*. J. Electrochem. Soc., **137** (3) (1990) 769–775.
- [79] W. Liu, K. Kowal und G. C. Farrington. *Mechanism of the Electrochemical Insertion of Lithium into LiMn_2O_4 Spinels*. J. Electrochem. Soc., **145** (2) (1998) 459–465.
- [80] A. Mosbah, A. Verbaere und M. Tournoux. *Phases $\text{Li}_x\text{MnO}_2-\lambda$ rattachées au type spinelle*. Mat. Res. Bull., **18** (11) (1983) 1375–1381.
- [81] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy und J. B. Goodenough. *Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries*. J. Electrochem. Soc., **144** (4) (1997) 1188–1194.
- [82] T. Ohzuku, A. Ueda und N. Yamamoto. *Zero-Strain Insertion Material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for Rechargeable Lithium Cells*. J. Electrochem. Soc., **142** (5) (1995) 1431–1435.
- [83] K. Nikolowski, C. Baehtz, N. N. Bramnik und H. Ehrenberg. *A Swagelok-type in situ cell for battery investigations using synchrotron radiation*. J. Appl. Cryst., **38** (2005) 851–853.

- [84] <http://www.csrri.iit.edu/periodic-table.html>, W. H. McMaster et al., Homepage des Center for Synchrotron Radiation Research and Instrumentation.
- [85] ICDD X-Ray Powder Diffraction File Datenbankeintrag Nr. [4-787].
- [86] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman und J. B. Goodenough. Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density. Mat. Res. Bull., **15** (6) (1980) 783–789.
- [87] J. N. Reimers und J. R. Dahn. *Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li_xCoO_2* . J. Electrochem. Soc., **139** (8) (1992) 2091–2097.
- [88] T. Ohzuku und A. Ueda. *Solid-State Redox Reactions of LiCoO_2 ($R\bar{3}m$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells*. J. Electrochem. Soc., **141** (11) (1994) 2972–2977.
- [89] M. M. Thackeray. *The Structural Stability of Transition Metal Oxide Insertion Electrodes for Lithium Batteries*. Handbook of Battery Materials (Editor J. O. Besenhard). Wiley-VCH, Weinheim, 1999, 293–317.
- [90] A. Rougier, P. Gravereau und C. Delmas. *Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ Electrode Material: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies*. J. Electrochem. Soc., **143** (4) (1996) 1168–1175.
- [91] H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura und J. Yamaki. *Characterization and cathode performance of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ prepared with the excess lithium method*. Solid State Ionics, **80** (3-4) (1995) 261–269.
- [92] J. Morales, C. Perez-Vicente und J. L. Tirado. *Cation distribution and chemical deintercalation of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$* . Mat. Res. Bull., **25** (5) (1990) 623–630.
- [93] G. Dutta, A. Manthiram, J. B. Goodenough und J. C. Grenier. *Chemical synthesis and properties of $\text{Li}_{1-\delta-x}\text{Ni}_{1+\delta}\text{O}_2$ and LiNi_2O_4* . J. Solid State Chem., **96** (1) (1992) 123–131.
- [94] T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi und H. Komori. *Comparative study of LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/2}\text{O}_2$ and LiNiO_2 for 4 volt secondary lithium cells*. Electrochim. Acta, **38** (9) (1993) 1159–1167.

- [95] C. Delmas und I. Saadoune. *Electrochemical and physical properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ phases*. Solid State Ionics, **53-56** (1992) 370–375.
- [96] C. Delmas, I. Saadoune und A. Rougier. *The cycling properties of the $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ electrode*. J. Power Sources, **44 (1-3)** (1993) 595–602.
- [97] E. Zhecheva und R. Stoyanova. *Stabilization of the layered crystal structure of LiNiO_2 by Co-substitution*. Solid State Ionics, **66 (1-2)** (1993) 143–149.
- [98] A. Rougier, I. Saadoune, P. Gravereau, P. Willmann und C. Delmas. *Effect of cobalt substitution on cationic distribution in $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ electrode materials*. Solid State Ionics, **90** (1996) 83–90.
- [99] E. Zhecheva, R. Stoyanova, R. Alcántara, P. Lavela und J. L. Tirado. *Cation order/disorder in lithium transition-metal oxides as insertion electrodes for lithium-ion batteries*. Pure Appl. Chem., **74 (10)** (2002) 1885–1894.
- [100] M. Ménétrier, A. Rougier und C. Delmas. *Cobalt segregation in the $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ solid solution: A preliminary ^7Li NMR study*. Solid State Comm., **90 (7)** (1994) 439–442.
- [101] C. Marichal, J. Hirschinger, P. Granger, M. Ménétrier, A. Rougier und C. Delmas. *^6Li and ^7Li NMR in the $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ Solid Solution ($0 < y < 1$)*. Inorg. Chem., **34** (1995) 1773–1778.
- [102] R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcántara, P. Lavela und J. L. Tirado. *EPR studies of $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y})_{1+x}\text{O}_2$ solid solutions*. Solid State Comm., **102 (6)** (1997) 457–462.
- [103] M. P. Pechini. *Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same to Form a Capacitor*. U.S. Patent Nr. 3,330,697 (1967).
- [104] T. Gross, T. Buhrmester, K. G. Bramnik, N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, H. Ehrenberg und H. Fuess. *Structure-intercalation relationships in $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$* . Solid State Ionics, **176** (2005) 1193–1199.
- [105] Z. P. Guo, S. Zhong, G. X. Wang, G. Walter, H. K. Liu und S. X. Dou. *Synthesis of Layered-Structure $\text{LiMn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ by the Pechini Method and Characterization as a Cathode for Rechargeable Li/LiMnO_2 Cells*. J. Electrochem. Soc., **149 (6)** (2002) A792–A795.

- [106] W. Liu, G. C. Farrington, F. Chaput und B. Dunn. *Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared by the Pechini Process*. J. Electrochem. Soc., **143** (3) (1996) 879–884.
- [107] M. Kunduraci und G. G. Amatucci. *Synthesis and Characterization of Nanostructured 4.7 V $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ Spinel for High-Power Lithium-Ion Batteries*. J. Electrochem. Soc., **153** (7) (2006) A1345–A1352.
- [108] M. Kakihana. *Sol-Gel Preparation of High Temperature Superconducting Oxides*. J. Sol-Gel Sci. Techn., **6** (1996) 7–55.
- [109] T. Gross. *Der Einfluß der Synthesebedingungen auf die Struktur und die elektrochemischen Eigenschaften des Systems $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$* . Ph.D. thesis, TU Darmstadt, Darmstadt (2003).
- [110] H. Liu, J. Li und Z. Zhang. *The effects of sintering temperature and time on the structure and electrochemical performance of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ cathode materials derived from sol-gel method*. J. Solid State Electrochem., **7** (8) (2003) 456–462.
- [111] K.-K. Lee und K.-B. Kim. *Electrochemical and Structural Characterization of $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 0.2$) Positive Electrodes during Initial Cycling*. J. Electrochem. Soc., **147** (5) (2000) 1709–1717.
- [112] J.-F. Bérar und P. Lelann. *E.s.d.'s and estimated probable error obtained in Rietveld refinements with local correlations*. J. Appl. Cryst., **24** (1991) 1–5.
- [113] V. F. Sears. *Neutron Scattering Length and Cross Section*. Neutron News, **3** (1992) 29.
- [114] A. Munter. *Neutron scattering lengths and cross sections*, <http://webster.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>.
- [115] R. K. B. Gover, M. Yonemura, A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, C. Murphy, B. J. Mitchell und J. W. Richardson Jr. *The control of nonstoichiometry in lithium nickel-cobalt oxides*. J. Power Sources, **81-82** (1999) 535–541.
- [116] R. K. B. Gover, R. Kanno, B. J. Mitchell, M. Yonemura und Y. Kawamoto. *Effects of Sintering Temperature on the Structure of the Layered Phase $\text{Li}_x(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$* . J. Electrochem. Soc., **147** (11) (2000) 4045–4051.

- [117] P. S. Whitfield, I. J. Davidson, L. M. D. Cranswick, I. P. Swainson und P. W. Stephens. *Investigation of possible superstructure and cation disorder in the lithium battery cathode material $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ using neutron and anomalous dispersion powder diffraction*. Solid State Ionics, **176** (2005) 463–471.
- [118] S. C. Yin, Y. H. Rho, I. Swainson und L. F. Nazar. *X-ray/Neutron Diffraction and Electrochemical Studies of Lithium De/Re-Intercalation in $\text{Li}_{1-x}\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ($x = 0 \rightarrow 1$)*. Chem. Mater., **18** (7) (2006) 1901–1910.
- [119] J. Bréger, N. Dupre, P. J. Chupas, P. L. Lee, T. Proffen, J. B. Parise und C. P. Grey. *Short- and Long-Range Order in the Positive Electrode Material, $\text{Li}(\text{NiMn})_{0.5}\text{O}_2$: A Joint X-ray and Neutron Diffraction, Pair Distribution Function Analysis and NMR Study*. J. Am. Chem. Soc., **127** (20) (2005) 7529–7537.
- [120] J. Bréger, Y. S. Meng, Y. Hinuma, S. Kumar, K. Kang, Y. Shao-Horn, G. Ceder und C. P. Grey. *Effect of High Voltage on the Structure and Electrochemistry of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$: A Joint Experimental and Theoretical Study*. Chem. Mater., **18** (20) (2006) 4768–4781.
- [121] W.-S. Yoon, Y. Paik, X.-Q. Yang, M. Balasubramanian, J. McBreen und C. P. Grey. *Investigation of the Local Structure of the $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode Material during Electrochemical Cycling by X-Ray Absorption and NMR Spectroscopy*. Electrochem. Solid-State Lett., **5** (11) (2002) A263–A266.
- [122] W.-S. Yoon, I. Steven, C. P. Grey, D. Carlier, J. Gorman, J. Reed und G. Ceder. *Local Structure and Cation Ordering in O3 Lithium Nickel Manganese Oxides with Stoichiometry $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_{(2-x)/3}\text{Li}_{(1-2x)/3}]\text{O}_2$* . Electrochem. Solid-State Lett., **7** (7) (2004) A167–A171.
- [123] G. K. Williamson und W. H. Hall. *X-ray line broadening from fcc aluminium and wolfram*. Acta Metall., **1** (1) (1953) 22–31.
- [124] D. Rafaja, V. Klemm, G. Schreiber, M. Knapp und R. Kuzel. *Interference phenomena observed by X-ray diffraction in nanocrystalline thin films*. J. Appl. Cryst., **37** (2004) 613–620.

- [125] M. D. Levi, K. Gamolsky, D. Aurbach, U. Heider und R. Oesten. *On electrochemical impedance measurements of $\text{Li}_x\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ and Li_xNiO_2 intercalation electrodes*. Electrochim. Acta, **45** (11) (2000) 1781–1789.
- [126] K. S. Kang, Y. S. Meng, J. Bréger, C. P. Grey und G. Ceder. *Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries*. Science, **311** (2006) 977–980.
- [127] J. Rodríguez-Carvajal, M. T. Fernández-Díaz und J. Martínez. *Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La_2NiO_4* . J. Phys.: Condens. Matter, **3** (19) (1991) 3215–3234.

Literaturverzeichnis

Veröffentlichungen

Artikel in Zeitschriften

Einige in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse wurden bzw. werden veröffentlicht:

- C. Baehtz, T. Buhrmester, N. N. Bramnik, K. Nikolowski und H. Ehrenberg. *Design and performance of an electrochemical in-situ cell for high resolution full-pattern X-ray powder diffraction*. Solid State Ionics, **176 (17-18)** (2005) 1647–1652.
- T. Gross, T. Buhrmester, K. G. Bramnik, N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, H. Ehrenberg und H. Fuess. *Structure-intercalation relationships in $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$* . Solid State Ionics, **176** (2005) 1193–1199.
- K. Nikolowski, C. Baehtz, N. N. Bramnik und H. Ehrenberg. *A Swagelok-type in situ cell for battery investigations using synchrotron radiation*. J. Appl. Cryst., **38** (2005) 851–853.
- H. Ehrenberg, K. Nikolowski, N. N. Bramnik, C. Baehtz, T. Buhrmester und T. Gross. *Conditioning of $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ cathode materials for rechargeable batteries during the first charge-discharge cycles*. Advanced Engineering Materials, **7 (10)** (2005) 932–935.
- K. Nikolowski, N. N. Bramnik, C. Baehtz, H. Ehrenberg und H. Fuess. *In Situ XRD of Highly Charged and Discharged $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (x close to 0)*. ECS Transactions, **1 (26)** (2006) 17–26. J. Weidner.
- K. Nikolowski, N. N. Bramnik, C. Baehtz, H. Ehrenberg und H. Fuess. *Behaviour of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -cathodes at high cycle numbers*. J. Power Sources, *eingereicht*.

Veröffentlichungen

Weitere Veröffentlichungen an denen ich beteiligt bin:

- N. N. Bramnik, K. G. Bramnik, K. Nikolowski, M. Hinterstein und H. Ehrenberg. *Synchrotron diffraction study of lithium extraction from $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$* . Electrochem. Solid-State Lett., **8** (8) (2005) A379–A381.
- N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz, K. G. Bramnik und H. Ehrenberg. *Phase transitions occurring upon lithium insertion-extraction of LiCoPO_4* . Chem. Mater., **19** (4) (2007) 908–915.
- Y. Wei, H. Ehrenberg, N. N. Bramnik, K. Nikolowski, C. Baehtz und H. Fuess. *In situ synchrotron diffraction study of high temperature prepared orthorhombic LiMnO_2* . Solid State Ionics, *im Druck*.

Konferenzbeiträge

- K. Nikolowski, H. Ehrenberg, N. N. Bramnik und C. Baehtz. *In situ-synchrotron diffraction on $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{O}_2$* . Lithium Battery Discussion LiBD - 3 2005 Electrode Materials, Vortrag #5, Arcachon, Frankreich.
- K. Nikolowski, N. N. Bramnik, C. Baehtz, H. Ehrenberg und H. Fuess. *In Situ XRD of Highly Charged and Discharged $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (x close to 0)*. 208th ECS Meeting 2005, Vortrag #131, Los Angeles, USA.
- K. Nikolowski, N. N. Bramnik, C. Baehtz, H. Ehrenberg und H. Fuess. *Behaviour of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ -cathodes at high cycle numbers*. International Meeting on Lithium Batteries IMLB 2006, Poster #69, Biarritz, Frankreich.
- K. Nikolowski, H. Ehrenberg, N. N. Bramnik, A. Senyshyn, M. Hölzel und C. Baehtz. *Combined neutron and synchrotron diffraction study of $\text{Li}(\text{Ni},\text{Co})\text{O}_2$ in Li-ion batteries at different charging states*. SNI 2006, Vortrag, Hamburg.

Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bedanken bei

Prof. Dr.-Ing. Dr. h.c. H. Fueß, für das Ermöglichen dieser Arbeit und das Überlassen des sehr interessanten Themas,

Prof. Dr. W. Jaegermann, für die Begutachtung der Arbeit,

PD Dr. H. Ehrenberg, für die gesamte Betreuung, für die oft neuen Denkanstöße und die immer positiven Impulse,

Dr. N. Bramnik, für die vielen guten und kritischen Diskussionen, für die Hilfe und Unterstützung bei vielen Fragen nicht nur zur Elektrochemie und für die super Zusammenarbeit in den letzten Jahren,

Dr. C. Baetz, ohne den ich die Experimente am Synchrotron in Hamburg nicht hätte durchführen können,

Dr. A. Senyshyn und **Dr. M. Hölzel**, mit deren Hilfe ich die Messungen an der Neutronenquelle durchgeführt habe,

Dr. Th. Buhrmester, für die Betreuung, vor allem zu Beginn dieser Arbeit,

Dipl.-Ing. T. Groß für die gute „Vorarbeit“ und das „Schreibtisch-Teilen“ in den letzten Jahren,

Prof. A. Kuhn, **Prof. F. Alvarado** und **Prof. U. Amador** von der Universidad San Pablo, Madrid, die mich während meines Besuchs in Madrid für den Bereich der Lithiumionen-Batterien begeisterten,

Prof. P. Scardi und **Dr. M. Leoni** von der Università degli studi di Trento, die mir

wichtige Tips für die Mikrostrukturanalyse gaben,

Jean-Christophe Jaud und **Dipl.-Ing. Heinz Mohren**, sowie der Werkstatt des Fachbereichs Materialwissenschaften, für die Hilfe bei allen technischen Fragen,

Maxime Monoyer und **Manuel Hinterstein**, für die Unterstützung bei der Präparation und beim Zusammenbauen der Zellen,

der gesamten **Arbeitsgruppe**, für die immer sehr gute Zusammenarbeit.

Nicht zuletzt möchte ich Betti für die Liebe und die Fröhlichkeit an jedem Tag danken. Außerdem danke ich meiner Familie, die mich immer unterstützt hat, und ganz besonders meinem Vater, für das gründliche Korrekturlesen.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Kristian Mathis Nikolowski
Geburtstag: 31. August 1978
Geburtsort: Groß-Gerau
Nationalität: Deutsch

Schulbildung:

1984-1988 Scuola Montessori (Grundschule) in Mailand, Italien
1988-1997 Georg-Büchner-Schule (Gymnasium) in Darmstadt
1997 Abschluß mit Abitur im Juni

Zivildienst:

1997-1998 Zivildienst in der Technischen Abteilung des Alice-Hospitals Darmstadt

Studium:

1998-2003 Studium der Materialwissenschaften an der Technischen Universität Darmstadt
2003 Diplom, Note: *sehr gut*
Seit 2004 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Fachgebiet Strukturforschung am Institut für Materialwissenschaft der Technischen Universität Darmstadt (bei Prof. Dr. Ing. Dr. h.c. H. Fieß).

Kristian Mathis Nikolowski
Roßdörfer Str. 133b
64287 Darmstadt

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den